EIN NEUER WEG ZU PHENYLKATIONEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ulrich Michel
aus Lörrach

1979

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548919_0003

EIN NEUER WEG ZU PHENYLKATIONEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ulrich Michel
aus Lörrach

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.1979

Dekan: Prof. Dr. M. Hanack.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Hanack.

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer.

A b s t r a c t

MICHEL, ULRICH:

EIN NEUER WEG ZU PHENYLKATIONEN

Vinylkationen können sich mit Dreifachbindungen in einer sogenannten Beteiligungsreaktion unter Cyclisierung umsetzen. Aufgrund dieser bekannten Tatsache wurde untersucht, ob die Solvolyse von 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltriflat 1 in einer analogen Reaktionsweise über eine Phenylkationenzwischenstufe zu aromatischen Produkten führt. 1 wurde synthetisiert, so daß die beteiligungsfähige Dreifachbindung und der die Abgangsgruppe tragende Rest (Trifluormethansulfonat) zueinander cis bezüglich der Doppelbindung in 4-Stellung stehen, damit eine Reaktion im oben geschilderten Sinn eintreten kann. Die Solvolyse von 1 in Lösungsmitteln unterschiedlicher Nucleophilie und Ionisierungsstärke, wie 1,1,1-Trifluoräthanol, Aceton/Wasser Gemischen und absolutem Äthanol ergab, daß unter anderem in allen Fällen Cyclisierung eintritt, die nach Weiterreaktion mit dem Lösungsmittel zu den entsprechenden Trimethylphenyläthern,bzw. dem Trimethylphenol führt. Neben Eliminierungs- und Substitutionsprodukten wurden auch aromatische Benzyläther, bzw. ein aromatischer Benzylalkohol,gefunden, für deren Auftreten ein mechanistischer Vorschlag gemacht wird. Dieser führt nach vorangegangener 1,2-Hydridwanderung und Beteiligung des neuen kationischen Zentrums mit der Dreifachbindung über ein Cycloheptatrienylsystem unter Aromatisierung zu den gefundenen benzylischen Produkten.

Die gefundene Produktverteilung in Abhängigkeit von der Ionisierungsstärke und der Nucleophilie des Lösungsmittels bei der Solvolyse von 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltriflat spricht eindeutig für einen ionischen Mechanismus, so daß das intermediäre Auftreten eines Phenylkations als reaktive Zwischenstufe bei der Solvolysereaktion angenommen werden kann.

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

	Einleitung.	
1.	Vinylkationen.	1
1.1.	Erzeugung von Vinylkationen.	1
1.1.1.	Solvolytische Erzeugung von Vinylkationen.	1
1.1.2.	Elektrophile Addition an C=C Dreifachbindungen.	2
1.1.3.	Elektrophile Addition an Allene.	3
1.1.4.	Beteiligung von C≡C Dreifachbindungen bei Solvolysereaktionen.	3
2.	Phenylkationen.	7
2.1.	Phenylkationen als intermediäre Zwischenstufen bei der Dediazonierungsreaktion aromatischer Diazoniumsalze.	7
2.2.	Struktur des Phenylkations.	11
2.3.	Solvolytische Erzeugung von Phenylkationen, die nicht über Dediazonierung verlaufen.	15
2.4.	Solvolytische Erzeugung von Phenylkationen über Umlagerung von Fulvenylsystemen.	17
3.	Aufgabenstellung.	20
4.	Synthesen.	
4.1.	Versuchte Synthese des 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on über Keton- Alkinon- Fragmentierung.	20
4.2.	Versuchte Synthese des 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on über Kupplungsreaktion.	23
4.3.	Stereospezifische Synthese von En-inen über säurekatalysierte Ringöffnung von 2-Cyclopropylalkin-2-olen.	24
4.3.1.	Synthese des 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on über säurekatalysierte Ringöffnung von Cyclopropylalkinolen Weg 1.	33
4.3.2.	Synthese des 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on über säurekatalysierte Ringöffnung von Cyclopropylalkinolen Weg 2.	35

4.4.	Darstellung des 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yl-trifluormethansulfonates.	39
4.4.1.	Versuch der Darstellung über den Enoltrimethylsilyläther.	39
4.4.2.	Darstellung des 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yl-trifluormethansulfonates mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.	40
4.5.	Darstellung und spektroskopische Untersuchungen am 5-Methyl-2,4-octadien-6-in.	41
5.	Durchführung der Solvolysen und Identifizierung der Produkte.	42
5.1.	Solvolysen des 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yl-trifluormethansulfonates in absolutem 2,2,2-Trifluoräthanol.	44
	Synthesen der Vergleichspräparate.	
5.1.1.	Synthese des 2,3,6-Trimetylphenyltrifluoräthyläthers.	48
5.1.2.	Synthese der Dimethylbenzyltrifluoräthyläther.	48
5.2.	Solvolysen des 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yl-trifluormethansulfonates in Aceton / Wasser Gemischen.	49
5.2.1.	Synthese der Vergleichspräparate.	51
5.3.	Solvolyse von 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yl-trifluormethansulfonat in absolutem Äthanol.	51
	Synthesen der Vergleichspräparate.	
5.3.1	Syntese des 2,3,6-Trimethylphenyläthyläthers	51
	Synthese der Dimethylbenzyläther.	52
6.	Diskussion der Solvolyseergebnisse und mechanistische Betrachtungen.	52

EXPERIMENTELLER TEIL

	Vorbemerkungen	58
7.	Synthesen	
	Synthese von 6-Brom-2-oxo-1,1';2',3';3,4-triepoxicyclohexylcyclohexan.	59
	Synthese von 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on Weg 1..	62
	Synthese von 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on Weg 2.	69
	Synthese von 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltrifluormethansulfonat.	78
	Synthese von 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltrimethylsilyläther.	81
	Synthese von 5-Methyloct-4-en-6-in-2-(2,4-dinitro)-phenylhydrazon.	82
	5-Methyloct-4-en-6-in-2-on aus Hydrazonspaltung.	84
	Synthese von Pent-2-en-4-in-1-ol.	84
	Synthese von 2,5-Dimethyloct-4-en-6-in-2-ol.	85
	Synthese von Pent-3-in-2-on.	86
	Synthese von 3-Methylhex-2-en-4-inal.	86
	Synthese von 5-Methyl-2,4-octadien-6-in.	87
	Synthese der Vergleichspräparate.	
	Synthese von 2,3,6-Trimethylphenyltrifluoräthyläther.	89
	Synthese von 2,3,6-Trimethylphenyläthyläther.	89
	Synthese von 2,5-Dimethylbenzylalkohol.	91
	3,4-Dimethylbenzylalkohol.	91
	2,3-Dimethylbenzylalkohol.	91
	2,4-Dimethylbenzylalkohol.	91
	Synthese von 2,3-Dimethylbenzylchlorid.	91
	2,4-Dimethylbenzylchlorid.	91
	2,5-Dimethylbenzylchlorid.	91
	3,4-Dimethylbenzylchlorid.	91
	Synthese von 2,3-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther.	92
	2,4-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther.	92
	2,5-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther.	92
	3,4-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther.	92

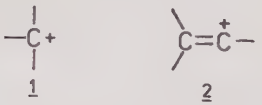
	Synthese von 2,3-Dimethylbenzyläthyläther.	92
	2,4-Dimethylbenzyläthyläther.	92
	2,5-Dimethylbenzyläthyläther.	92
8.	Durchführung der Solvolysen.	
8.1.	Solvolysen in absolutem Trifluoräthanol.	96
8.2.	Solvolysen in Aceton / Wasser Gemischen.	99
8.3.	Solvolysen in absolutem Äthanol.	99
9.	Zusammenfassung.	100
	Literaturverzeichnis	102

ABKÜRZUNGEN

Ac	Acetyl
Ar	Aryl
B	Base
DBU	1,8-Diazabicyclo 5,4,0 undec-7-en
DMSO	Dimetylsulfoxid
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
Et	Äthyl
EtOH	Äthanol
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Kopplung eines Kapillargaschromatographen mit einem Massenspektrometer
Hal	Halogenid
HOS	Solvens
Int	Intensität
IR	Infrarotspektroskopie
Kp.	Siedepunkt
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
Lsgsm.	Lösungsmittel
Me	Methyl
Met	Metall
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Nu	Nucleophil
OS^-	Lyation
OTf	Trifluormethansulfonat
OTs	p-Toluolsulfonat
Ph	Phenyl
Smp.	Schmelzpunkt
TEA	Triäthylamin
TFE	Trifluoräthanol
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1. Vinylkationen

Die Chemie der Carbeniumionen wird schon lange Zeit erforscht und ihre Existenz als reaktive Zwischenstufe in organischen Reaktionen angenommen. Hierbei beschränkte man sich bis vor etwa 20 Jahren auf die Formulierung gesättigter, trivalenter Carbokationen 1, da man die entsprechende un gesättigte Spezies, die bivalenten Vinylkationen 2 unter vergleichbaren S_N1- Bedingungen nicht erzeugen konnte.



1 2

Daraus schloß man auf einen energetisch hochliegenden Übergangszustand.
Nun hat sich aber in der Folgezeit gezeigt, daß sich Vinylkationen 2 unter bestimmten Voraussetzungen sehr wohl erzeugen lassen und daß sie sich außer in ihrer geringeren Stabilität nur wenig von den gesättigten Carbeniumionen unterscheiden

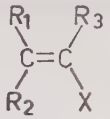
1.1. Erzeugung von Vinylkationen

Die Tatsache, daß man unter normalen Bedingungen nicht in der Lage ist aus Vinylhalogeniden Silberhalogenid auszufällen, ließ den Schluß zu, daß man Vinylkationen solvolytisch nicht erzeugen könne. Indes gibt es prinzipiell mehrere Wege, die diesen Schluß widerlegen.

1.1.1. Solvolytische Erzeugung von Vinylkationen

a) Man erhöht die Elektronendonoreigenschaften der Substituenten, um die heterolytische Spaltung der C-X- Bindung zu erleichtern, und den kationischen Übergangszustand zu stabili-

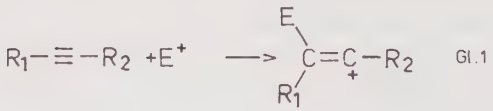
sieren. So gelang Grob und Cseh[1] 1964 der Einstieg in die Chemie der Vinylkationen durch deren erste direkte solvolytische Erzeugung aus Arylvinylhalogeniden. Heute weiß man, daß auch andere Gruppen, vor allem die Cyclopropylgruppe, in der Lage sind, derartige Carbeniumionen so zu stabilisieren, daß sie solvolytisch leicht darstellbar sind.
b) Man erhöht die Elektronenacceptoreigenschaften der Abgangsgruppe, um die Polarisierung der C-C- Bindung zu erhöhen und somit deren heterolytische Spaltung zu erleichtern.



3

Hierbei haben sich vor allem die sogenannten Superabgangsgruppen, wie die Trifluormethansulfonat- (Triflat-), bzw. die noch leichter abspaltbare Nonafluorbutansulfonat- (Nonaflatgruppe) bewährt. Hiermit lassen sich auch Vinylkationen erzeugen, die durch keine weiteren Substituenteneinflüsse stabilisiert werden, wie z.B. für $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$ in 3.

1.1.2. Elektrophile Addition an C≡C Dreifachbindungen



Gl.1

Die säurekatalysierte Addition von Wasser an Acetylene verläuft analog der Addition an Alkene über eine Protonenübertragung an die Dreifachbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Das Nucleophil greift anschließend das primär entstandene lineare Vinylkation nicht stereospezifisch von beiden Seiten an. Dieses einfache Schema gilt allerdings nur in beschränktem Umfang und bei einfachen Systemen.[2,3,4]

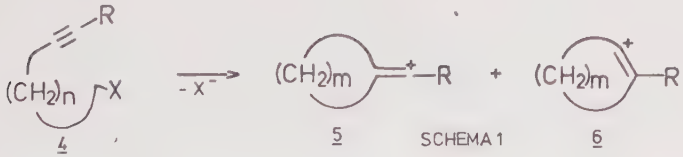
1.1.3. Elektrophile Addition an Allene

Gl.2

In Allenen ist das mittlere C- Atom in bezug auf die äußeren C- Atome positiv polarisiert, was auf den induktiven Effekt der C-H- Bindungen zurückzuführen ist. Der Angriff des Elektrophils an einem terminalen Kohlenstoff sollte also zu einem Vinylkation führen. Der ebenfalls denkbare Angriff am mittleren C- Atom würde dem ersten Anschein nach zwar zum stabileren Allylkation führen, hierzu wäre jedoch eine Rotation um 90° um die entstehende σ- Bindung nötig, damit eine Stabilisierung des leeren p- Orbitals eintreten kann. An unsubstituierten Allenen beobachtet man deshalb nur einen Angriff des Elektrophils, der zu einem Vinylkation führt[5].

1.1.4. Beteiligung von C≡C Dreifachbindungen bei Solvolysereaktionen

Analog der schon vorher bekannten Fähigkeit von Doppelbindungen, sich unter sogenannter Nachbargruppenbeteiligung mit kationischen Reaktionszentren umzusetzen, wurde dieser Reaktionstyp erstmals 1965 erfolgreich von Hanack und Mitarbeitern[6] auf die Beteiligung von C≡C Dreifachbindungen angewendet.

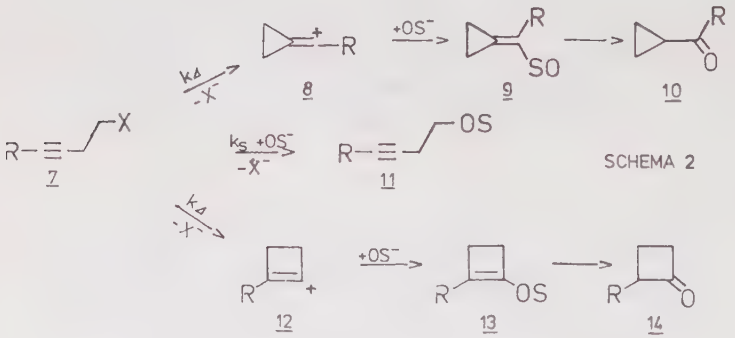


4 5 6

SCHEMA 1

Hierbei muß das durch die Solvolyse erzeugte kationische Zentrum in geeigneter Stellung zur beteiligungsfähigen Dreifachbindung stehen. Es handelt sich also bei diesem Reaktionstyp um eine Art innermolekulare S_N1- Reaktion. Wenn nun eine Nachbargruppe die Reaktion in irgend einer Weise beschleunigt, dadurch daß ihre Beteiligung zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes führt, so spricht man von anchimerer Unterstützung. Wenn in acyclischen Verbindungen die Nachbargruppe und das Reaktionszentrum gegenüberliegen, so ist eine Trennung zwischen polaren und sterischen Effekten und anchimerer Unterstützung nicht so einfach. Streitwieser[7] hat versucht, mittels der Taft'schen Beziehung die polaren Effekte zu eliminieren, so daß man dann von einer anchimeren Unterstützung sprechen kann, wenn log $\frac{k}{k_o}$ im positiven Sinn von der aufgestellten Beziehung abweicht.

Dieser Reaktionstyp wurde zuerst und sehr eingehend am Homopropargylsystem untersucht. Hierbei wurde die Umlagerung von primären Homopropargylverbindungen 7 mit verschiedenen Abgangsgruppen X, verschiedenen Substituenten R, und in Lösungsmitteln unterschiedlicher Nucleophilie und Ionisierungsstärke untersucht.

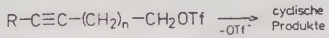


SCHEMA 2

Hierbei wurde festgestellt, daß die Produktzusammensetzung stark von diesen Parametern abhängt.

Im weiteren lag es nahe, Systeme zu untersuchen, bei denen zwischen der Dreifachbindung und der Abgangsgruppe entsprechend Schema 1, mehrere CH_2- Gruppen mit n>2 liegen. Dies hatte wiederum mannigfache Untersuchungen zur Folge, die unter anderem zum Ziel hatten, zu ermitteln, inwieweit solche Moleküle durch Beteiligung von C≡C Dreifachbindungen mit kationischen Zentren unter Cyclisierung reagieren[7,8,9,10].

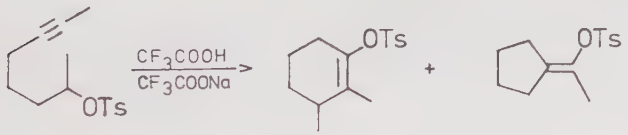
Tab. 1
Solvolyse von Alkinyltriflaten in Trifluoräthanol[10].



	R	n	cyclische Produkte	%	
a	H	2	0		
b	CH_3	2	0		
c	H	3	50	6- Ring	
d	CH_3	3	15	6- Ring	72 5- Ring
e	H	4	22	7- Ring	

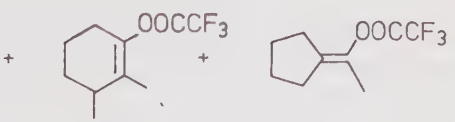
Die Cyclisierung von 15a und 15b würde zu einem Cyclopentenylkation führen, was bisher noch nicht beobachtet wurde.

Zwei Systeme, die in enger Beziehung zur Aufgabe der vorliegenden Arbeit stehen, seien gesondert erwähnt.



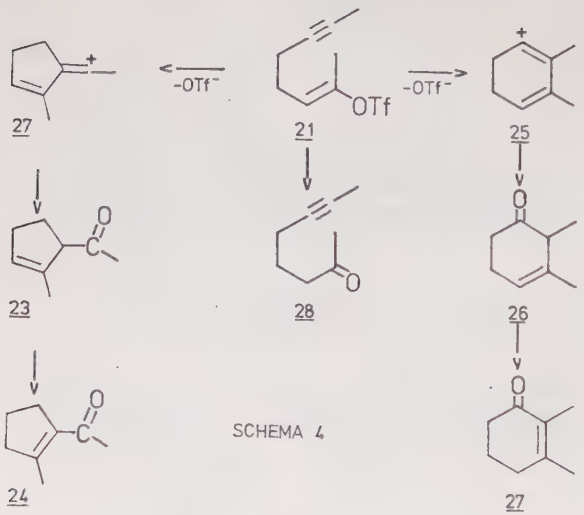
16 17 18

SCHEMA 3



19 20

Die Solvolyse des 6-Octin-2-yltosylates 16 verlief mit dem größten Anteil an Beteiligungsreaktion in Trifluor essigsäure (Schema 3). Man fand Fünf- und Sechsring-, sowie offenkettige Produkte. Die cyclischen Tosylate, die in 44% Ausbeute gefunden wurden, entstanden durch innere Rückkehr. Die entsprechenden Trifluoracetate wurden in 51% Ausbeute gefunden. Beide Male wurde mehr Fünfringprodukt gefunden, entsprechend der energetisch begünstigten Anordnung des intermediären linearen Vinylkations[5]. Das gleiche System wurde mittlerweile mit Abgangsgruppen, die das Molekül in Wasser löslich machen, in 67% H_2SO_4 solvolysiert[8c], wobei eine Cyclisierungsrate von > 99% beobachtet wurde.



SCHEMA 4

Bei der Solvolyse des 6-Octin-2-en-2-yltriflates 21 in wässrigem Trifluoräthanol[12] wurden 35% Cyclisierungsprodukte erhalten (Schema 4). Die hierbei ursprünglich erhaltenen Ketone 23 und 26 lagerten unter den solvolytischen Bedingungen in die mesomeriestabilisierten α,ß- ungesättigten

Ketone 24 und 27 um. Auch hierbei war aus oben aufgeführtem Grund der Anteil des Fünfringproduktes 3-4 mal größer als der des Sechsringketones.

2. Phenylkationen

2.1. Phenylkationen als intermediäre Zwischenstufe bei der Dediazonierungsreaktion aromatischer Diazoniumsalze.

Aufgrund der Arbeiten von Crossley[13] und Mitarbeitern aus dem Jahr 1940 war es jahrzehntelang unbestritten, daß die Hydrolyse von Benzoldiazoniumsalzen in saurer Lösung nach einem S_N1- Mechanismus verläuft, das heißt, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die nichtumkehrbare Dissoziation des Diazoniumions in ein Phenylkation und molekularen Stickstoff. Das Phenylkation reagiert anschließend schnell mit einem Nucleophil ab. (Gl. 3 und 4)

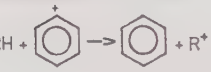
$$Ar\text{-}N_2^+ \xrightarrow{\text{langsam}} Ar^+ + N_2 \qquad \text{Gl.3}$$

$$Ar^+ + Nu^{n-} \xrightarrow{\text{schnell}} ArNu^{(n-1)-} \qquad \text{Gl.4}$$

Dieser Mechanismus, der zuerst von Waters[14] 1942 angenommen wurde, beinhaltet einen Zweistufenmechanismus über das reaktive Phenylkation, in dem die herkömmliche Formulierung der Stabilisierung der positiven Ladung über verschiedene Resonanzstrukturen nicht möglich ist. Das Singulett- Phenylkation ist jedoch sowieso eines der ungewöhnlichsten Carbokationen, da die positive Ladung in einem Orbital mit relativ hohem Anteil s- Charakter (sp^2) lokalisiert ist. Grundsätzlich ist es günstiger, einem leeren Orbital maximalen p- Charakter zuzuordnen. Ab initio Rechnungen[15] haben für die gewinkelte sp^2- Struktur des Vinylkations ergeben, daß sie energetisch um 30 Kcal/Mol ungünstiger ist als die lineare Anordnung, wofür auch die

experimentellen Ergebnisse sprechen. Dies läßt vermuten, daß das Singulett- Phenylkation auch nicht mehr die Symmetrie des Benzols besitzt.
In der Gasphase handelt es sich beim Phenylkation um ein sehr energiereiches Teilchen mit ΔH_f° (298 K) = 270 ± 4 Kcal/Mol[16], das heißt, es ist um 11 Kcal/Mol instabiler als das Äthylkation[17].

Tab. 2 Relative Phenylkationenstabilisierungsenergien.

Spezies	ΔH_f°,25°C Gasphase	Phenylkationen-Stabilisierungsenergie
	270	
$C_2H_3^+$	266	+3
$C_2H_5^+$	219	-11
$CH_3\overset{+}{C}{=}CH_2$	237	-18
$CH_3\overset{+}{C}HCH_3$	192	-33

Tab. 2

Abgesehen von einer wenig beachteten Arbeit von Lewis und Hinds von 1952[18], ergaben sich erst 1964 Zweifel an dem bis dahin angenommenen Mechanismus, als Reaktionen gefunden wurden, deren Kinetik durch die Konzentration der im System vorhandenen Nucleophile beeinflußt wurde[18,19,20]. Daraufhin wurden von mehreren Seiten wieder Untersuchungen aufgenommen, die endgültig Aufschluß über den tatsächlichen Mechanismus geben sollten. In der Frage der heterolytischen Dediazonierungsreaktion haben sich hier vor allem zwei Arbeitsgruppen besonders hervorgetan.
Da ist zum einen die Gruppe um Swain[22,23,24], die zunächst acht verschiedene Theoretisch mögliche Mechanismen zur Diskussion stellte, und dann einen um den anderen ausschloß, bis der Reaktionsverlauf über ein Singulett- Phenylkation als der wahrscheinlichste übrigblieb.

Was eindeutig alle Mechanismen außer dem eines Verlaufes nach S_N1 ausschließt, ist die Beobachtung, daß sich die Reaktionskonstante 1. Ordnung (K_1) beim Wechsel des Lösungsmittels von 80%-iger zu 105%-iger H_2SO_4 nur um etwa 2% ändert, und das obwohl 1.) sich die Aktivität von Wasser um mehr als den Faktor 10^3 ändert, wenn man die Konzentration der Schwefelsäure von 80 auf 98% erhöht, 2.) HSO_4^- ein sehr viel schlechteres Nucleophil ist als Wasser, und 3.) die HSO_4^-Konzentration bei einer Konzentration der H_2SO_4 von über 100% drastisch abnimmt.Das Ausmaß, in dem im Übergangszustand ein kovalenter Bindungsanteil zwischen dem Kohlenstoff und dem Nucleophil, hier Wasser oder HSO_4^-, beteiligt ist, ist offenbar verschwindend gering.

Untersuchungen über Isotopeneffekte bei Solvens und Abgangsgruppe lassen sich ebenfalls im Sinne eines Phenylkationenmechanismus interpretieren.

Des weiteren wurde die Reaktion im Hinblick auf m- und p- Substituenteneffekte am Aromaten untersucht. Schon früher beschrieben Swain und Mitarbeiter die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen, bei denen keine Diazoniumionen auftraten, über Resonanz- und Feldparameter. Die ausgezeichnete Korrelation der Ergebnisse (durchschnittlicher Korrelationskoeffizient 0,967) mit untersuchten Reaktionen, die sicher nicht nach S_N2 ablaufen, sprechen dafür, daß man auch hier diesen Mechanismus ausschließen kann.

Der in einigen Fällen gefundene Einfluß der Konzentration der Nucleophile auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnte jedoch durch diese Ergebnisse nicht gedeutet werden.

Durch die von Zollinger und Mitarbeitern[25,26] auf der anderen Seite angestellten Experimente konnte auch hierfür eine Erklärung gefunden werden. Sie konnten nachweisen, daß die Bildung von Arylkationen und elementarem Stickstoff umkehrbar ist. Es gelang ihnen zu zeigen, daß aus ^{15}N- Diazoniumionen gebildete Phenylkationen fähig sind, mit " externen " ^{14}N- Molekülen ^{14}N- Diazoniumionen zu

bilden, daß also die Rückreaktion in Gl. 3 möglich ist.

$$Ar\text{-}N_2^+ \rightleftharpoons Ar^+ + N_2 \qquad \text{Gl.3}$$

Das Arylkation ist demnach ein quasistationäres Zwischenprodukt, das gemäß der klassischen Bodensteinschen Kinetik (Gl. 5) zu einer Abnahme der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bei Vergrößerung der Stickstoffkonzentration und einer Zunahme der Geschwindigkeit bei Erhöhung der Konzentration der Nucleophile führen muß.

$$v = \frac{k_1 k_2 [Nu^{n-}]}{k_{-1}[N_2] + k_2 [Nu^{n-}]} \qquad \text{Gl.5}$$

Dies konnte tatsächlich in 2,2,2 Trifluoräthanol und in 1,1,1,3,3,3 Hexafluorisopropanol bestätigt werden[27]. Des weiteren fanden Zollinger und Mitarbeiter, daß in Trifluoräthanol und in Hexafluorisopropanol in verstärktem Maß eine N_α- N_β- Umlagerung stattfindet[27]. (Gl. 6)

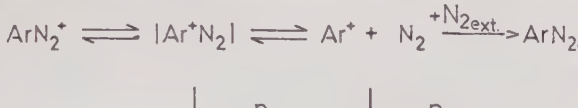
$$Ar\text{-}N\alpha \equiv {}^{15}N\beta \rightleftharpoons Ar\text{-}{}^{15}N\alpha \equiv N\beta \qquad \text{Gl.6}$$

In Trifluoräthanol ließ sich das Phenylkation außerdem durch das mit molekularem Stickstoff isoelektronische Kohlenmonoxid abfangen. (Gl. 7)

$$Ar^+ + CO \longrightarrow Ar\text{-}\overset{+}{C}{=}O \longrightarrow\!\!> ArCOOCH_2CF_3 \qquad \text{Gl.7}$$

Aufgrund ihrer kinetischen Untersuchungen kamen Zollinger und Mitarbeiter zu dem Schluß, daß die Dediazonierungsreaktion über zwei oder mehrere quasistationäre Zwischen-

produkte ablaufen muß. Dafür spricht auch, daß die N_α-N_β- Umlagerung wesentlich rascher verläuft als der Austausch mit externem Stickstoff. Die sterischen Substituenteneffekte (Vergleich von Benzol mit 2,4,6,- Trimethylbenzoldiazoniumsalzen) und Lösungsmitteleffekte (Vergleich HFIP/ TFE) auf den Austausch und die α,β- Umlagerungskinetik führen sie ebenfalls auf das Auftreten von zwei oder mehreren Zwischenstufen zurück. Zollinger kommt zu dem Schluß, daß die N_α-N_β- Umlagerung in einer ersten Stufe stattfindet, daß aber der Austausch mit externem Stickstoff über ein " freies " Phenylkation abläuft. (Schema 5)

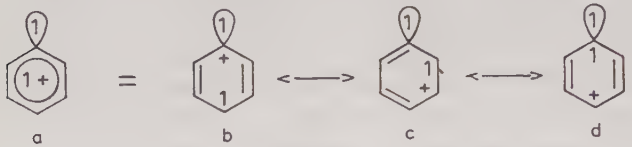


SCHEMA 5

2.2. Struktur des Phenylkations

Wie bereits oben aufgeführt, müßte ein dem Vinylkation analoges Phenylkation an dem Kohlenstoffatom mit Elektronendefizit eine lineare Struktur aufweisen. Wollte man die ursprüngliche Symmetrie jedoch beibehalten, so würde sich diese Forderung keinesfalls erfüllen lassen. Taft[29] hat deshalb 1961 für den bei Dediazonierungsreaktionen auftretenden Zwischenzustand einen Triplettcharakter gefordert. In einem solchen Triplett- Radikal- Ion tritt formal ein π- Elektron des Benzolringes in das leere sp^2- Orbital, das zuvor von den bindenden Elektronen der C-N- Bindung besetzt war. Dadurch ist ein ungepaartes Elektron im π- System delokalisiert. Dies ist in Schema 6a- d für den $^3B_1$- Zustand gezeigt. Ein $^3A_2$- Zustand ist ebenfalls denkbar, jedoch gelten für ihn nicht die Resonanzformen 6a- d,

die Delokalisierung der positiven Ladung im π- System muß dann durch andere Bilder beschrieben werden.



SCHEMA 6

Ab initio Berechnungen zeigen, daß der $^3A_2$- Zustand energetisch geringfügig höher liegt als der $^3B_1$- Zustand[30].

Neuere ab initio Berechnungen von Schleyer[31,32] schreiben dem Phenylkation im Grundzustand einen Singulettcharakter mit beträchtlicher Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte Molekül zu. Die Energiedifferenzen zwischen dem $^1A_1$- Singulett- und den $^3B_1$- und $^3A_2$- Triplettzuständen wurden verschiedenartig auf 20 - 150 Kcal/Mol zugunsten des Singulett- Phenylkations berechnet.

Unter dieser Annahme ist eine Delokalisierung der positiven Ladung über das Ringsystem in klassischer Weise nicht möglich, da das leere sp^2- Orbital in der Ringebene liegt. Die einzige Stabilisierungsmöglichkeit ist deshalb Hyperkonjugation mit den ortho-, und zu einem Teil auch mit den meta- und paraständigen Wasserstoffatomen. Für den Fall, daß die positive Ladung tatsächlich zum größten Teil durch Hyperkonjugation mit den ortho- Wasserstoffatomen stabilisiert wird, sollte die Deuterierung in ortho-Stellung einen maximalen Isotopeneffekt bei der Dediazonierungsreaktion zeigen. Dies wurde tatsächlich beobachtet[23]. Für diesen beobachteten Effekt bieten sich verschiedene Interpretationen an.

1.) Abnahme der Kraftkonstanten für die C-H- Streck- und Biegeschwingungen im Übergangszustand.

2.) Nichtbindende Wechselwirkung zwischen der Abgangs-

gruppe und den Ringprotonen, die im angeregten Zustand relativ zum Grundzustand abnehmen, besonders die, die mit der in- plane Biegeschwingung der ortho- Wasserstoffatome in Zusammenhang stehen.

3.) Entkopplung der C-H- Schwingungen, die mit den C-N- Schwingungen wechselwirken, in dem Moment, in dem die C-N- Bindung auseinanderbricht.

Der Vergleich der berechneten und der beobachteten Isotopeneffekte[23] läßt den Schluß zu, daß sich tatsächlich im Übergangszustand die Kraftkonstanten ändern, gleichfalls schließt er nichtbindende Wechselwirkung zwischen der Abgangsgruppe und den ortho- Wasserstoffatomen aus. Dafür spricht auch die Tatsache, daß meta- Methylsubstituenten den Deuteriumisotopeneffekt leicht herabsetzen, das heißt, sie wirken durch ihre Donoreigenschaften auf die zu ihr ortho- ständigen C-D- Bindungen der Bindungsschwächung entgegen.

Swain und Mitarbeiter[23] berechneten die Geometrie und die Ladungsverteilung im Phenylkation nach der semiempiric-self- consistent- field- MO- Methode nach INDO und minimierten die Energie durch wiederholte Variation der geometrischen Parameter. Der Energiegewinn für die unter Bild 1b gezeigte Struktur war dabei 94 Kcal/Mol. Die Energie des dieser Struktur entsprechenden Triplett-zustandes läge um 146 Kcal/Mol höher.

Gegenüber einer Struktur, die von der D_{6h}- Symmetrie des Benzols abgeleitet ist, ändert sich hierbei die π- Bindungsordnung, und die positive Ladung ist zu einem größeren Teil an C_1,C_3,C_5,H_2 und H_6 lokalisiert. Bemerkenswert ist, daß die Bindungen, die von C_1 ausgehen linear sind, was mit einer wesentlichen Verkürzung der C_1 - C_2 und C_1 - C_6- Bindungen einhergeht. Diese Berechnungen würden sich ebenfalls mit den beobachteten kinetischen Isotopeneffekten vereinbaren lassen und kommen den Vorstellungen, die man von der Vinylkationenchemie her hat, sehr entgegen.

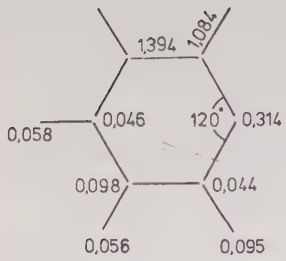


Bild 1a

Ladungsverteilung an den verschiedenen Atomen eines Singulett- Phenylkations, das die gleichen Bindungswinkel und -längen hat wie Benzol, berechnet nach der INDO - MO- Methode.

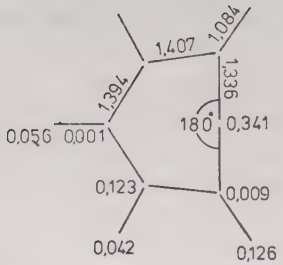


Bild 1b

Ladungsverteilung an den verschiedenen Atomen der besten Struktur für ein Singulett-Phenylkation, berechnet nach der INDO - MO- Methode.

Aufgrund der beobachteten α- N und ß- N Isotopeneffekte bei der Dediazonierungsreaktion schließen Swain und Mitarbeiter[22] einen Übergangszustand, an dem beide Stickstoffatome beteiligt sind, wie man es über einen Aziridinring mit sp^3- Kohlenstoff formulieren könnte, aus und nehmen vielmehr eine Zwischenstufe mit nahezu getrennter C-N- Bindung an, was einem " freien " Phenylkation entspräche.

In der Phenylkationenforschung stellt die Dediazonierungsreaktion verständlicherweise das bestuntersuchte Beispiel dar. Man darf jedoch nicht außer Acht lassen, daß gerade bei dieser Reaktion die Reaktionsbedingungen einen wesentlichen Einfluß auf deren Verlauf haben. So sind in der Literatur gleichfalls Beispiele aufgeführt, die für den Ablauf über einen Arin-[33] respektive Radikalmechanismus[34] sprechen.

2.3. Solvolytische Erzeugung von Phenylkationen, die nicht über Dediazonierung verlaufen.

Erste Versuche, Phenylkationen auf solvolytischem Weg mit anderen Abgangsgruppen als Stickstoff zu erzeugen, schlugen fehl[35].

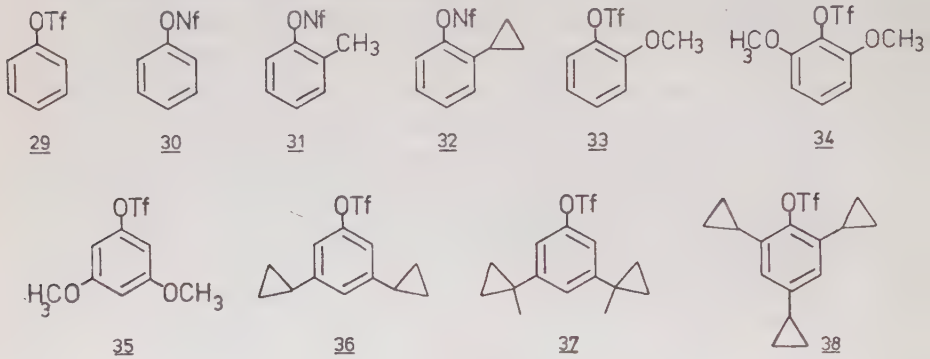
Ausgehend von verschiedenen theoretischen Berechnungen, versuchten vier Arbeitsgruppen[35] durch die Solvolyse unterschiedlich substituierter Phenyltriflate und -nonaflate Phenylkationen als reaktive Zwischenstufen zu erzeugen.

Gleiter, Hoffmann und Stohrer[36] hatten gefunden, daß Substituenten mit Elektronendonoreigenschaften in meta-Stellung (relativ zum Kohlenstoff, an dem sich das leere sp^2- Orbital bilden soll) den Singulettzustand durch " through- bond " Wechselwirkung stabilisieren sollten. Jüngere Berechnungen sagten voraus, daß Parasubstitution noch günstiger sein sollte.[30,31,32] Die These der " through-bond " Stabilisierung wurde weiterhin durch Berechnungen gestützt, die zeigten, daß die C-N- Bindungsordnung in substituierten Phenyldiazoniumsalzen mit π- Donorgruppen in meta- Stellung herabgesetzt wird und durch metaständige Elektronenacceptorgruppen zunimmt oder zumindest gleichbleibt. Einen experimentellen Hinweis für die Gültigkeit der Annahme einer " through- bond " Stabilisierung lieferten Deroque und Mitarbeiter[37] durch massenspektroskopische Untersuchungen. Unter vielerlei untersuchten Aryltriflaten lieferte das 3,5-Di(1-methylcyclopropyl)phenyltriflat 37 bei der direkten Bildung des entsprechenden Phenylkations durch Elektronenstoß den größten Anteil.

Angeregt durch diese theoretischen Überlegungen wurden die folgenden Phenyltriflate und -nonaflate synthetisiert und solvolysiert. (Schema 7)

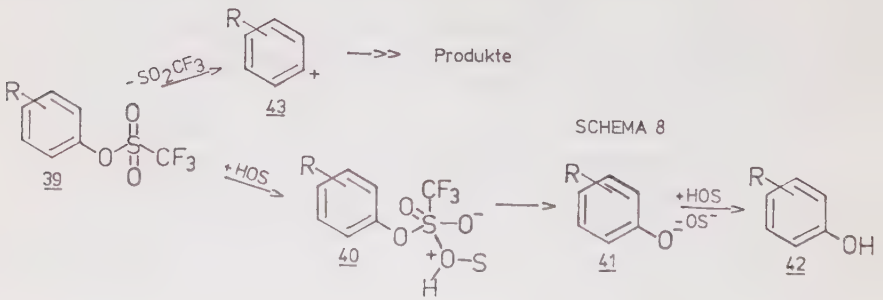
Die Verbindungen 29 und 30 wurden als mögliche Vorstufen für ein unsubstituiertes Phenylkation gewählt, 31 - 34 sollten bei der Solvolyse die Möglichkeit der klassischen Stabilisierung des Phenylkations durch induktive Effekte

über orthoständige elektronenliefernde Substituenten darstellen, und die Verbindungen 35 - 38 sollten Gelegenheit geben, die " through- bond " Hypothese von Gleiter und Hoffmann [36] zu prüfen. Die Cyclopropansubstituenten wurden gewählt, da sie Kationen durch nichtklassische Wechselwirkung der Orbitale durch den Raum stabilisieren können[38] und, wie sich gezeigt hatte, sehr gut in der Lage sind, Vinylkationen zu stabilisieren[39].



SCHEMA 7

Die rasch solvolysierenden Trifluormethan- und Nonafluorbutansulfonate ergaben zwar phenolische Produkte, wie jedoch durch ^{18}O- Markierung gezeigt werden konnte, stammt der resultierende Phenolsauerstoff ausschließlich aus der Sulfongruppe des Trifluormethansulfonylrestes. (Schema 8)

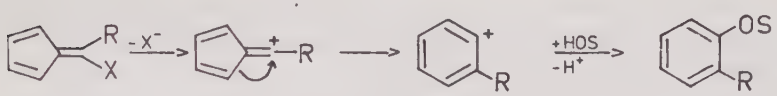


SCHEMA 8

Somit greift das Solvens nucleophil am Schwefel an und eine anschließende O-S- Spaltung führt zu den gefundenen Produkten.

2.4. Solvolytische Erzeugung von Phenylkationen über Umlagerungen von Fulvenylsystemen.

Unter der Annahme eines Gewinnes von 24 Kcal/Mol an Resonanzenergie bei der Umlagerung eines Fulvenylsystemes 44 in ein Phenylsystem 46 wurde versucht, den in Schema 9 dargestellten Reaktionsweg zu realisieren.



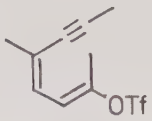
44 45 46 47

SCHEMA 9

Erste Versuche mit R = Phenyl und X = Cl zeigten jedoch, daß in protischen Lösungsmitteln vorwiegend Addition an die exocyclische Doppelbindung stattfand, ohne daß eine Umlagerung beobachtet wurde[39]. Die Darstellung der entsprechenden Bromide mit X = Br als bessere Abgangsgruppe ist nicht gelungen. Der Übergang zu aprotischen Lösungsmitteln unter Verwendung von Silbertrifluoracetat ergab lediglich, daß das Silbersalz mit dem π- System einen stabilen Komplex bildet, der keine weitere Reaktion eingeht. Die Untersuchungen mit R = Anisyl, der das entstehende Kation stabilisieren sollte, und mit X = Cl dauern noch an. Zusammenfassend kann zu diesen Versuchen gesagt werden, daß es noch nicht gelungen ist, die Parameter zwischen genügend guter Abgangsgruppe auf der einen Seite und dem geeigneten Solvens mit ausreichender Ionisierungsstärke auf der anderen Seite so zu korrelieren, daß bei der Solvolyse Umlagerung unter Aromatisierung des Systems eintritt.

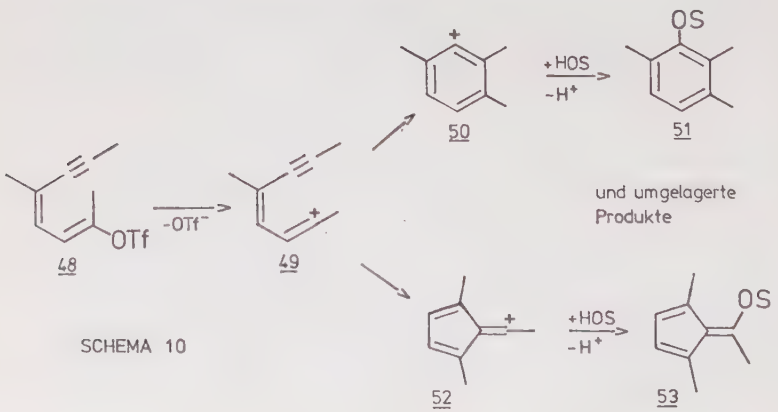
3. Aufgabenstellung

In Analogie zu den in Schema 3 und 4 dargestellten Solvolyseverläufen sollte das 5-Methyl-2,4-octadien-6-in-2-yltriflat 48 dargestellt und solvolysiert werden.



48

Die Ergebnisse sollten darüber Aufschluß geben, ob in solvolytischen Prozessen unter Beteiligung einer Dreifachbindung mit einem kationischen Zentrum unter Ringschluß Phenylkationen als Zwischenstufe auftreten. Es sollte untersucht werden, ob deren Nachweis anhand der Produktanalyse der Solvolyseergebnisse von 48 möglich ist. Für den Fall, daß man für das Solvolyseverhalten des 5-Methyl-2,4-octadien-6-in-2-yltriflat 48 die gleichen Reaktionsprinzipien wie für die zuvor erwähnten Beispiele zugrunde legen kann, sollten die in Schema 10 gezeigten Zwischenstufen durchlaufen werden und deren Endprodukte gefunden werden.



48 49 50 51 52 53

SCHEMA 10

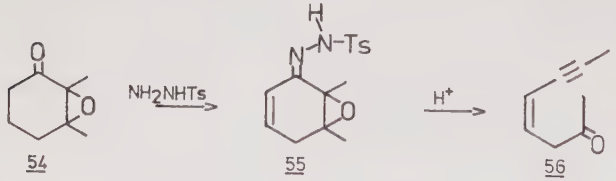
Die stereospezifische Synthese des Triflates 48, bei dem die Substituenten an der Doppelbindung in 4- Stellung cis in Bezug auf die Dreifachbindung und den die Abgangsgruppe tragenden Rest stehen, die Durchführung der Solvolysen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Nucleophilie und Ionisierungsstärke, sowie die Aufklärung der Solvolyseprodukte waren die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

4. Synthesen.

Zur Darstellung des 5-Methyl-2,4-octadien-6-in-2-yltriflates 48 ist zu erwähnen, daß eine wesentliche Forderung die stereospezifische Synthese mit cis- ständigen Substituenten an der Doppelbindung in 4- Stellung war, damit überhaupt eine Beteiligung des in der Solvolyse entstehenden kationischen Zentrums mit der gegenüberliegenden Dreifachbindung möglich ist. Hierzu boten sich mehrere Wege an.

4.1. Über Keton- Alkinon- Fragmentierung.

Eine elegante Synthese wäre die Fragmentierung des 5,6-Dimethyl-5,6-epoxycyclohex-2-entosylhydrazons 55 nach Eschenmoser[41] gewesen. (Gl. 8)



54 55 56

Gl.8

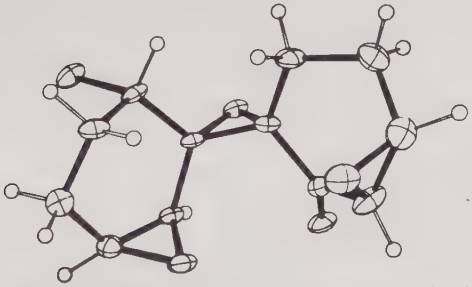
Hierbei wäre die stereochemisch gewünschte Anordnung in einem einstufigen Schritt erreicht worden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß sich das prinzipiell darstellbare Cyclohexenonepoxid 54 nicht unter den bekannten Bedingungen zum 4-Octen-6-inon-2 56 umsetzen läßt[42].

Im Rahmen der Versuche zur Darstellung von Cyclohexenonepoxiden wurde das 6-Brom-2,3-epoxicyclohexanon 57 mit 1,8-Diazabizyclo[5,4,0]undec-7-en (DBU) als Base umgesetzt, um durch Eliminierung zum entsprechenden Cyclohexenonepoxid 58 zu kommen. DBU hat sich als Base für Eliminierungsreaktionen in Gegenwart von basenempfindlichen Gruppen, wie Epoxidringen bewährt[43].

Gl.9

57 58

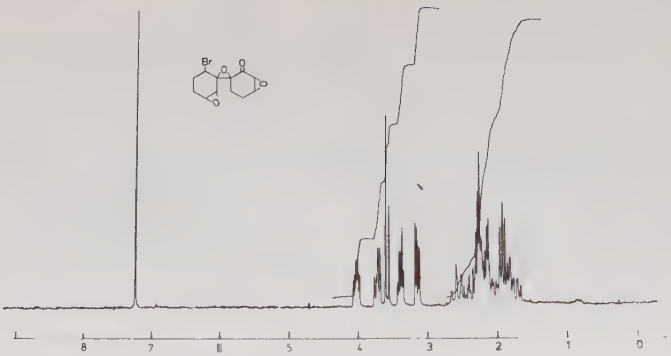
Hierbei wurden jedoch stets kristalline Produkte isoliert, deren ^{1}H- NMR- und ^{13}C- NMR- Spektren keinesfalls mit der Struktur von 58 vereinbar waren. Nähere Untersuchungen ließen auf einen interessanten Mechanismus schließen, der allerdings schon beim 2,3-Dimethylsubstituierten Epoxid nicht mehr beobachtet werden konnte.



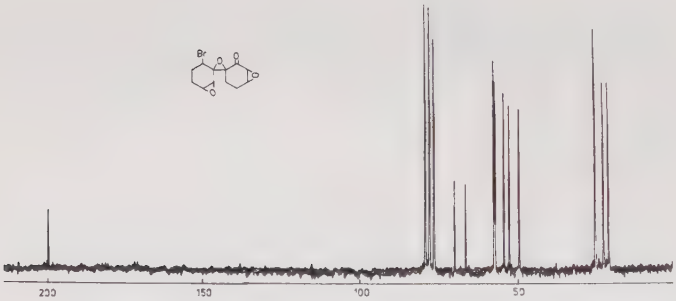
Molekülstruktur von 61.

Das als Endprodukt erhaltene Triepoxid 61 ist in seiner Struktur gesichert. Dabei kamen ^{13}C- NMR-, ^{1}H- NMR-, IR-spektroskopische, massenspektrometrische und elementaranalytische Untersuchungen zur Anwendung. Das Infrarotspektrum zeigt starke Epoxidschwingungen, durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse ist ersichtlich, daß das Molekül noch ein Bromatom enthält und das Molekulargewicht von 61 hat. Das ^{1}H- NMR- Spektrum zeigt keine vinylischen Protonen, jedoch fünf Einzelprotonen, denen stark elektronenziehende Substituente benachbart sind. Das ^{13}C- NMR- Spektrum zeigt einen Carbonylkohlenstoff, sowie keine vinylischen Kohlenstoffatome. Letztlich abgesichert wurde die angegebene Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse*, die die übrigen spektroskopischen Daten bestätigte.

*Für die Röntgenstrukturuntersuchungen danke ich Herrn Dr. W. Winte

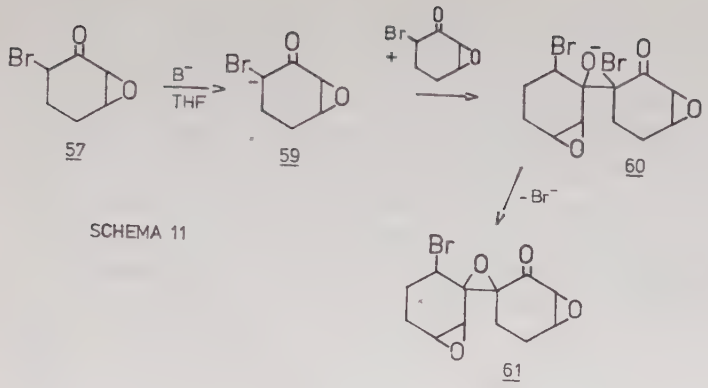


^{1}H- NMR- Spektrum von 61.



^{13}C- NMR- Spektrum von 61.

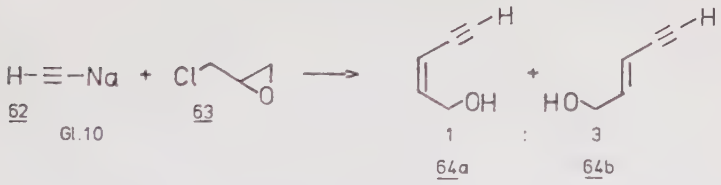
Im 6-Brom-2,3-epoxicyclohexanon 57 ist das Proton in 6- Stellung acider als das in 5- Stellung, so daß der Angriff der Base bevorzugt in 6- Stellung erfolgt. Das so entstandene Carbanion greift jetzt nucleophil am Carbonylkohlenstoff eines Ausgangsmoleküls an. Das intermediär entstehende α- Bromhydrin lagert sich unter den Reaktionsbedingungen unter Abspaltung von Br^- und Ausbildung eines weiteren Epoxidringes um. Eine Methylgruppe in 2- Stellung behindert vermutlich den nucleophilen Angriff so stark, daß er nicht mehr möglich ist. Das erklärt, warum beim 2,3-Dimethyl-2,3-epoxi-6-bromcyclohexanon das dimere Triepoxid bei gleicher Reaktionsführung nicht mehr erhalten werden konnte. (Schema 11)



SCHEMA 11

4.2. Synthese über Kupplungsreaktion.[43]

Die Kupplung von Natriumacetylid 62 mit 1,2-Epoxi-3-chlorpropan 63 führt zu einem Gemisch von isomeren 2-Penten-4-inolen-1 64a und 64b, in dem die cis/trans Isomeren im Verhältnis 1:3 entstehen. Die beiden Isomeren sind nach Trennung leicht anhand ihrer ^{1}H- Kopplungskonstanten der vinylischen Protonen zu unterscheiden. Sie liegen bei 11 Hz (cis) und 16 Hz (trans). Die destillative Trennung über eine Spaltrohrkolonne im Vakuum ist sehr zeitaufwendig, da sich die Siedepunkte nur wenig unterscheiden, zudem entsteht das ungewünschte Produkt zum größeren Teil, wie gaschromatographisch ermittelt wurde.



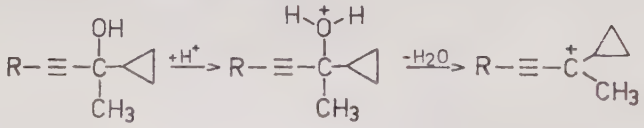
Gl.10

1 : 3

Von einer weiteren Verfolgung dieses Weges wurde deshalb abgesehen.

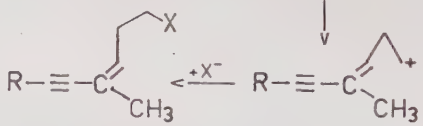
4.3. Synthese über säurekatalysierte Ringöffnung von 2-Cyclopropylalkin-2-olen.

Julia und Descoins[45] berichteten bereits 1962 über die säurekatalysierte Ringöffnung von 2-Cyclopropylalkin-2-olen 65 zu konjugierten En-inen. 1964 stellten sie erste Betrachtungen über den Mechanismus und die stereochemische Lenkung der Reaktion an[46]. Hierbei stellten sie fest, daß die voluminöseren Gruppen nach der Ringöffnung an der Doppelbindung trans stehen.



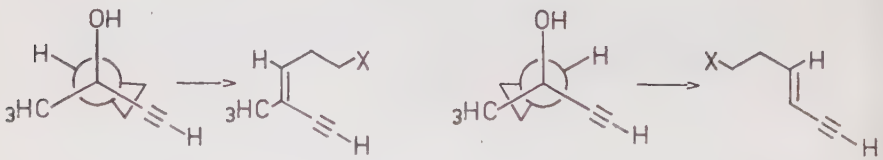
65 66 67

SCHEMA 12



69 68

Dies erklären sie dadurch, daß die Ringöffnung aus einer bestimmten Konformation des Moleküls heraus erfolgt. (Schema 13)



70a 71a 70b 71b

SCHEMA 13

Wenn diese Erklärung auch zum richtigen Ergebnis führt, so verstößt sie doch gegen das Curtin- Hammond- Prinzip, das verbietet, eine bestimmte Konformation für die Produktverteilung verantwortlich zu machen, da die Aktivierungs-

energien für eine Reaktion stets wesentlich höher liegen, als es für die Umorientierung einer Molekel nötig wäre.

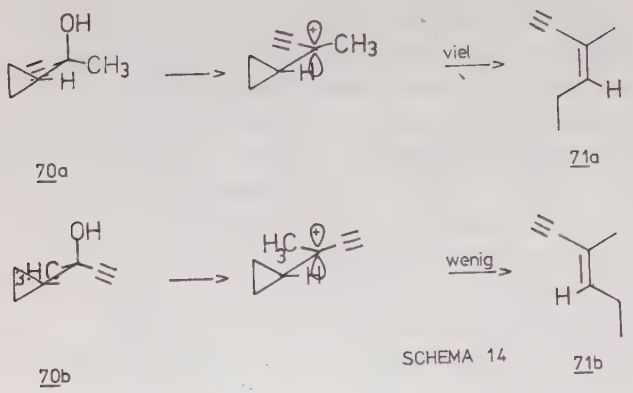
Zunächst zum Reaktionsverlauf selbst. Das Cyclopropylalkinol 65 wird an der OH- Gruppe protoniert und das Oxoniumion 66 spaltet Wasser ab, was zum Kation 67 führt,das durch den Cyclopropanring stabilisiert wird. Die Ringöffnung ergibt nach Abreagieren mit einem Anion X^- das En-in 69 als Endprodukt. Hierbei liegt das als primäres Kation formulierte 68 sicher nicht in dieser freien Form vor, vielmehr dürften die Ringöffnung und die Addition von X^- über einen komplexartigen Synchronprozess ablaufen. Das Kation 66 ist durch seine Stabilisierung über den Cyclopropanring wesentlich stabiler, als das formulierte primäre Kation 68, die Ringöffnung und Weiterreaktion führt jedoch zum thermodynamisch stabileren Endprodukt 69.

Man kann die Konjugation in Cyclopropylcarboniumionen durch eine Überlappung, wie sie in 72 gezeigt ist, beschreiben. Zwischen dem p- Orbital des positiven Kohlenstoffatoms und dem Orbital mit hohem p- Charakter des gegenüberliegenden Ringkohlenstoffatoms ist nur dann eine Überlappung und somit eine Delokalisierung der positiven Ladung über das Ringsystem möglich, wenn die Ringebene und das leere Orbital paralell liegen.

72

Dies ist für die stereochemische Lenkung der Ringöffnung von 65 von Bedeutung. Wie in Schema 14 gezeigt, hat das Molekül im Übergangszustand nur zwei Möglichkeiten der Orientierung, wovon natürlich diejenige begünstigt ist, in der die sterische Hinderung am geringsten sein wird. Bei dem in Schema 14 betrachteten Fall stellen die Methylgruppe und der Cyclopropanring die sperrigsten Substituenten dar, sie

werden sich deshalb so anordnen, daß sie sich im Übergangszustand trans - planar gegenüberstehen. (Schema 14)

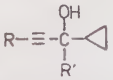


70a 71a

70b 71b

SCHEMA 14

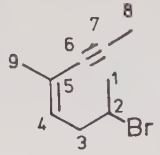
Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von Descoin und Samain[47]. Sie komplexierten in 73 die Dreifachbindung mit Dicobaltoctacarbonyl $Co_2(CO)_8$ und erhielten, nachdem nun die komplexierte Dreifachbindung den sperrigsten Substituenten stellte, nach der Ringöffnung fast ausschließlich die trans-Verbindung. Die Ergebnisse dieser ausführlich untersuchten Reaktion zeigt Tab. 3



73			Reaktionsbedingungen	%E	%Z
a	$R = CH_3$	$R' = H$	ohne Komplex	48	52
			mit Komplex	97	3
b	$R = C_2H_5$	$R' = H$	ohne Komplex	33	67
			mit Komplex	99	1
c	$R = CH_3$	$R' = CH_3$	ohne Komplex	3	97
			mit Komplex	91	9
d	$R = C_2H_5$	$R' = CH_3$	ohne Komplex	2	98
			mit Komplex	98	2

Tab. 3 Prozentuale Ausbeuten der Z- und E- Produkte nach der säurekatalysierten Ringöffnung von 73.

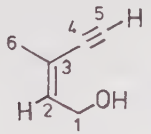
Der von den Autoren für den Fall 73c angegebene Nachweis über die stereochemische Anordnung, ^{1}H- NMR, R´= CH_3; Singulett bei 1,73 ppm, konnte nicht befriedigen, und es wurden deshalb weitergehende spektroskopische Untersuchungen vorgenommen. Das 2-Brom-5-methyloct-4-en-6-in 74 wurde so dargestellt, daß das gewünschte cis Isomere entstehen sollte.



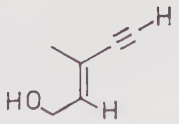
74

Das Produkt wurde bezugnehmend auf die Arbeiten von Vogeli und Philipsborn[48] ^{13}C- NMR- spektroskopisch untersucht. Die ^3J ^{1}H(4) - ^{13}C(9) Kopplungskonstante von 6,9 Hz sowie die ^3J ^{1}H(4) - ^{13}C(6) Kopplung von 13,1 Hz sprechen für die cis- Konfiguration.

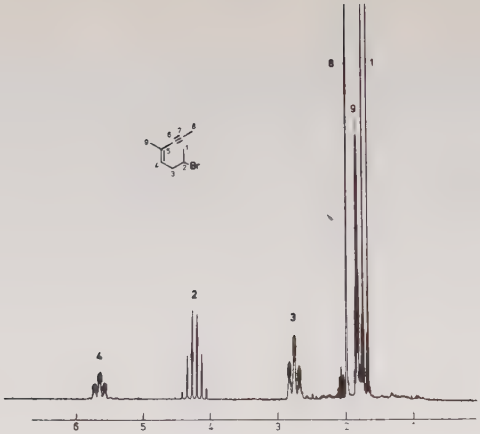
v. Planta und Mitarbeiter[49] haben die beiden Methylpentinole 75a und 75b ^{1}H- NMR- spektroskopisch untersucht und für die ^4J ^{1}H(2) - ^{1}H(6) Kopplungskonstanten einen Wert von 1,5 Hz für die cis- Verbindung 75a und 1,0 Hz für die trans Verbindung 75b gefunden. Eine Kopplungskonstante von 1,5 Hz in 74 läßt wiederum auf das Vorliegen der cis- Verbindung schließen.

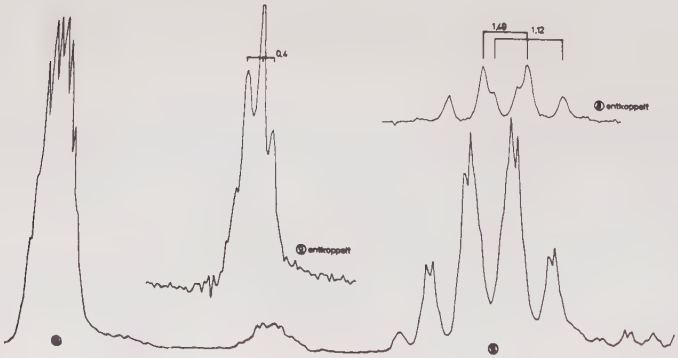


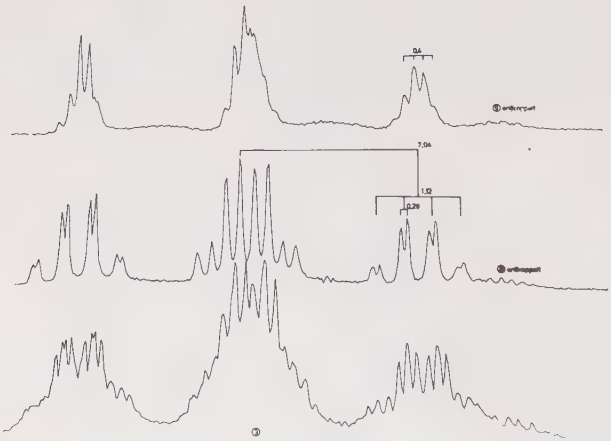
75a



75b


8
1
9
2
3
4
6
5
4
3
2
1
Br


0,4
1,49
1,12
entkoppelt
entkoppelt


0,4
7,04
1,12
0,29

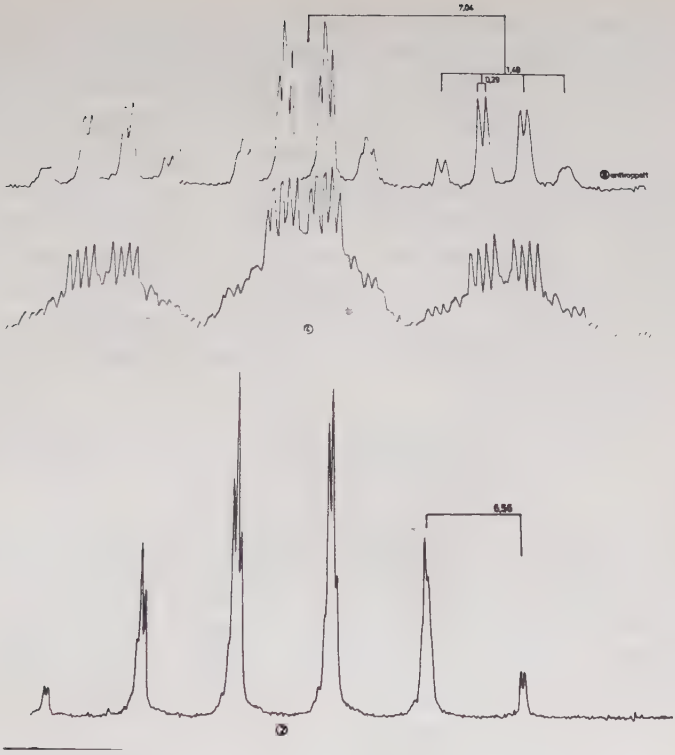


Bild 2. ^{1}H- NMR- Spektrum von 74. Zur besseren Ermittlung der Kopplungskonstanten wurde wo es angegeben ist jeweils eine Resonanz durch Einstrahlen auf das Signal entkoppelt. Alle Angaben sind in Hz.

Um diese Ergebnisse zu untermauern, wurden NOE- spektroskopische Experimente durchgeführt.[50] In der Kernresonanzspektroskopie nennt man die Änderung des Integrals der Absorptionsresonanz eines Kernspins, wenn man den Absorptionsübergang eines anderen Spins sättigt, den Nuclear Overhauser Effekt (NOE). Die betrachteten Spinsysteme können hierbei entweder heteronuklear oder homonuklear sein. In den meisten organischen Molekülen liefert die direkte Dipol- Dipol- Wechselwirkung

den größten Beitrag zur Spin- Gitter- Relaxation (T_1). Um den intermolekularen Beitrag zu diesem Mechanismus auszuschalten, muß man in magnetisch inerten Lösungsmitteln, wie CS_2, CCl_4, OCS, SO_2 oder deuterierten Lösungsmitteln arbeiten. Weiterhin sollten paramagnetische Substanzen, einschließlich molekularen Sauerstoffes nur in sehr geringen Konzentrationen zugegen sein, da sie großen Einfluß auf die Relaxationszeit (T_1) von Protonen haben.

In starren Molekülen ist der Beitrag ρ_{ij} zur Spin-Gitter- Relaxation (T_1), der von der intramolekularen Dipol- Dipol- Wechselwirkung zweier Kerne i und j mit Kernspin $\frac{1}{2}$ herrührt:

$$\rho_{ij} = \gamma_i^2 \gamma_j^2 \hbar^2 \tau_c(ij)\, r_{ij}^{-6}$$

Hierbei ist τ_c(ij) die Korrelationszeit der zufälligen Molekülrotation, beziehungsweise des Vektors zwischen Spin i und j, und r der Abstand zwischen den beiden betrachteten Spins i und j. Wenn mehrere Kerne zur Relaxation des Spins i beitragen, so ergibt die Summation:

$$R_i = \sum_{j \neq i} \rho_{ij} + \rho_i^*$$

ρ_i^* ist hierbei die direkte Relaxation des Spins i, die von " anderen " Relaxationsmöglichkeiten herrührt. Diese können sein:

1.) Dipol- Dipol- Wechselwirkungen mit Spins, die in der Summe über j nicht enthalten sind, (z.B. Lösungsmittel oder Locksubstanz)
2.) paramagnetische Relaxation mit gelöstem Sauerstoff,
3.) Spinrotationsrelaxation oder
4.) anisotrope chemische Verschiebungen und andere geeignete Mechanismen.

Wenn mehrere Kerne zur Relaxation des Spins i beitragen, so kann dies dazu führen, daß der Intensitätszuwachs der integralen Absorption von i bei Sättigung von nur einem Spin j relativ gering ist. Des weiteren liegt den obigen Ausführungen zugrunde, daß die Spins i und j nicht miteinander koppeln dürfen, oder daß angenähert gilt: $J_{ij} \ll \Delta\delta_{ij}$.

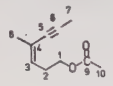
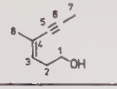
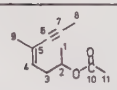
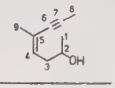
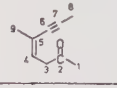
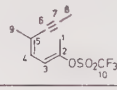
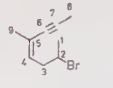
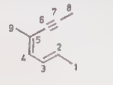
Im Fall des 2-Brom-5-methyloct-4-en-6-in 74 heißt dies, daß eine Sättigung des Spinsystems bei H(9) eine Zunahme der integralen Signalintensität bei H(4) bewirken sollte, wenn H(9) und H(4) cis zueinander stehen. Um dies zu prüfen wurde eine Probe von 5% 74 in $CDCl_3$ gelöst und mit Stickstoff gesättigt. Dann wurde einmal mit einer Entkopplerleistung von $3 \cdot 10^{-3}$ Watt on resonance eingestrahlt und für das Vergleichsexperiment bei gleicher Leistung mit einer Frequenz, die außerhalb der Protonenresonanzen liegt. Der Durchschnitt von fünf Meßpaaren ergab eine Zunahme der Signalintensität von H(4) bei Einstrahlung auf H(9) um 10%. (Tab. 4) Dies spricht ebenfalls für eine cis- Anordnung der Methylgruppe (9) und des Protons (4). Da mehrere Kerne (z.B. H(3)) zur Relaxation von H(4) beitragen, ist der Wert nach dem oben gesagten durchaus realistisch; wie man Tab. 6 entnehmen kann, ist die Forderung, daß die Spinsysteme nicht miteinander koppeln dürfen, ebenfalls nicht vollständig erfüllt, so daß der theoretische Wert für die Zunahme der integralen Signalintensität auch deshalb nicht erreicht werden kann.

	Intensität					
Experiment	1	2	3	4	5	
on resonance	3,341	3,453	3,455	3,399	3,454	
off resonance	3,114	3,199	3,054	3,063	3,093	
Δ Int. %	7,3	7,9	13,1	11,0	11,6	Ø 10,2

Tab. 4 Zunahme der integralen Signalintensität von H(4) bei Sättigung von H(9) in 74.

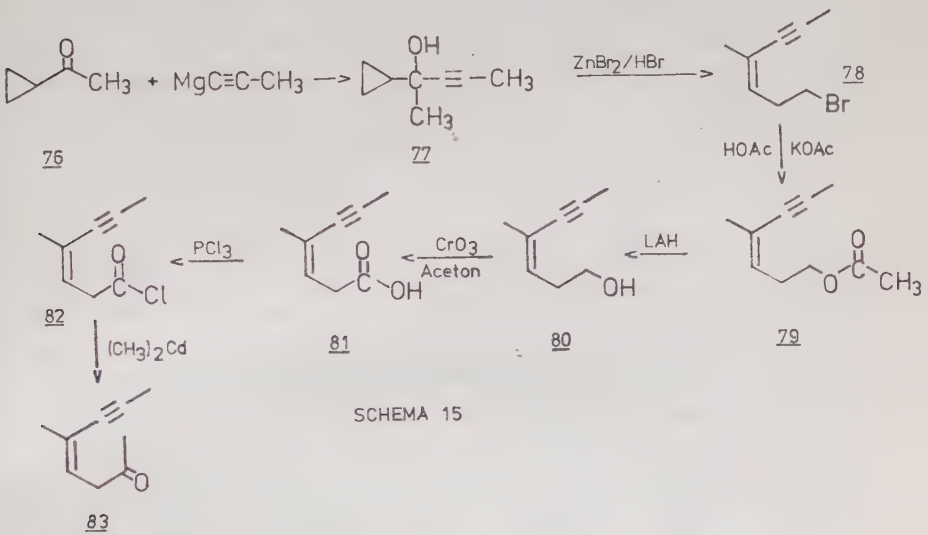
Die NMR- spektroskopischen Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt und zeigen bei allen vermessenen Molekülen eine gute Übereinstimmung.

Tab. 5 ^{1}H- ^{13}C und ^{1}H- ^{1}H Kopplungskonstanten von Verbindungen, deren stereochemische Anordnung an der 3,4- bzw. 4,5-Doppelbindung durch säurekatalysierte Ringöffnung von Cyclopropylalkinolen erhalten wurde.

Molekül	Kopplungskonstanten ^{1}H- ^{13}C	Kopplungskonstanten ^{1}H- ^{1}H
79 	^{3}J $^{1}H(3)$- $^{13}C(8)$ 6,5 Hz	^{4}J $^{1}H(3)$- $^{1}H(8)$ 1,50 Hz
80 	^{3}J $^{1}H(3)$- $^{13}C(8)$ 6,5 Hz	^{4}J $^{1}H(3)$- $^{1}H(8)$ 1,50 Hz
	^{3}J $^{1}H(3)$- $^{13}C(9)$ 6,5 Hz	^{4}J $^{1}H(4)$- $^{1}H(9)$ 1,5 Hz
94 	^{3}J $^{1}H(4)$- $^{13}C(8)$ 6,0 Hz ^{3}J $^{1}H(4)$- $^{13}C(6)$ 13,1 Hz	
83 	^{3}J $^{1}H(4)$- $^{13}C(9)$ 6,9 Hz	
48 	^{3}J $^{1}H(4)$- $^{13}C(9)$ 6,5 Hz	
74 	^{3}J $^{1}H(4)$- $^{13}C(9)$ 6,5 Hz	^{3}J $^{1}H(1)$- $^{1}H(2)$ 6,56 Hz ^{3}J $^{1}H(2)$- $^{1}H(3)$ 6,56 Hz ^{4}J $^{1}H(2)$- $^{1}H(4)$ 0,29 Hz ^{3}J $^{1}H(3)$- $^{1}H(4)$ 7,04 Hz ^{7}J $^{1}H(3)$- $^{1}H(8)$ 0,40 Hz ^{5}J $^{1}H(3)$- $^{1}H(9)$ 1,12 Hz ^{6}J $^{1}H(4)$- $^{1}H(8)$ 0,48 Hz ^{4}J $^{1}H(4)$- $^{1}H(9)$ 1,49 Hz
106 	^{3}J $^{1}H(4)$- $^{13}C(9)$ 6,5 Hz ^{3}J $^{1}H(3)$- $^{13}C(1)$ 6,5 Hz ^{2}J $^{1}H(2)$- $^{13}C(1)$ 4,0 Hz	^{3}J $^{1}H(1)$- $^{1}H(2)$ 6,26 Hz ^{4}J $^{1}H(1)$- $^{1}H(3)$ 1,45 Hz ^{3}J $^{1}H(2)$- $^{1}H(3)$ 14,50 Hz ^{3}J $^{1}H(3)$- $^{1}H(4)$ 10,50 Hz ^{4}J $^{1}H(4)$- $^{1}H(9)$ 1,45 Hz ^{5}J $^{1}H(3)$- $^{1}H(9)$ 1,16 Hz

4.3.1. Synthese über säurekatalysierte Ringöffnung von Cyclopropylalkinolen, Weg 1.

Der erste eingeschlagene Syntheseweg ist in Schema 15 skizziert.

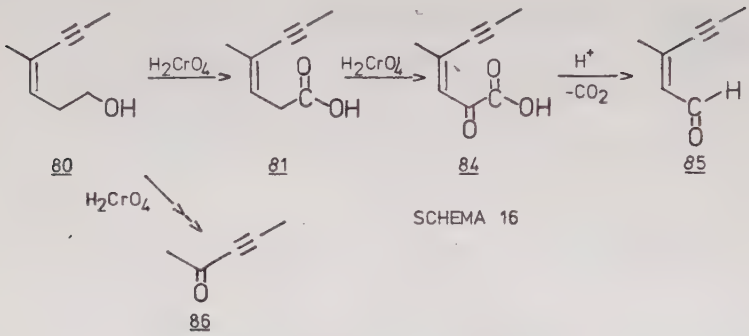


76 77 78 82 81 80 79 83

SCHEMA 15

Das 2-Cyclopropylpent-3-in-2-ol 77 läßt sich leicht durch Gringardreaktion aus Methylcyclopropylketon 76 und der durch Umgringardierung mit Äthylmagnesiumbromid dargestellten Propingringardverbindung darstellen. Die anschließende Ringöffnung mit $ZnBr_2$/HBr verläuft quantitativ. Weitere Umsetzung mit Kaliumacetat in Eisessig führt zum Acetat 79, das abweichend von dem bis hierher von Descoins[45] beschriebenen Syntheseweg mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) zum entsprechenden 4-Methylhept-3-en-5-in-1-ol 80 reduziert wurde. Diese Methode hat gegenüber der alkalischen Verseifung den Vorteil, daß die Umsetzung zum einen quantitativ verläuft und zum anderen der Alkohol 80 nach Aufarbeitung gaschromatographisch rein anfällt. Die nun folgende Oxidation nach Jones[51], die noch die beste der untersuchten Methoden

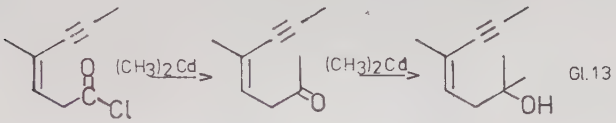
darstellt, ist der erste kritische Punkt an diesem eingeschlagenen Syntheseweg.



SCHEMA 16

Die entstehende Carbonsäure 81 ist gegen das Oxidationsmittel nicht stabil und wird in 2- Stellung zur entsprechenden ß- Ketosäure oxidiert, die unter den Reaktionsbedingungen unter CO_2- Abspaltung zu dem mesomeriestabilisierten Aldehyd 85 decarboxiliert. (Schema 16) Des weiteren wird die Doppelbindung oxidativ angegriffen, und es entsteht das Pent-3-in-2-on 86. Sowohl der Aldehyd 85 als auch das Keton 86 konnten aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt und spektroskopisch identifiziert werden. Das Keton 86 erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten und anderweitig dargestellten Produkt[52]. Die gleichfalls entstehende Carbonsäure 81 läßt sich mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und durch vorsichtiges Ansäuern und Extrahieren mit Methylenchlorid reindarstellen. Die Umsetzung mit PCl_3 zum Säurechlorid 82 verläuft glatt, wohingegen die Reaktion mit Dimethylcadmium bei unvorsichtiger Reaktionsführung neben dem gewünschten Keton 83 auch den Dimethylalkohol 87 liefert. (Gl. 13) Dieser konnte ebenfalls isoliert und spektroskopisch identifiziert werden.
Das so erstmals erhaltene Keton 83 konnte spektroskopisch charakterisiert werden und seine wesentlichen Eigenschaften

erkannt werden. Es handelt sich um eine sehr empfindliche Substanz, die säulenchromatographisch nur unter Verlusten und in sehr hoher Verdünnung zu reinigen ist. Selbst in Lösung kann sie auch bei tiefen Temperaturen nicht lange unzersetzt aufbewahrt werden. Unter all diesen Gesichtspunkten erwies sich der so eingeschlagene Syntheseweg als zwar prinzipiell gangbar, aber in Hinblick auf die Effektivität nicht sinnvoll.

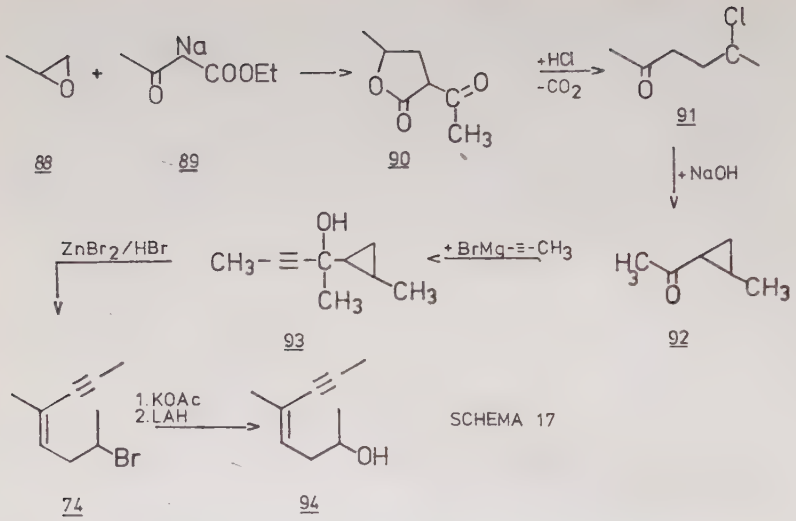


82 83 87 Gl.13

4.3.2. Synthese unter Einführung der Methylgruppe in 1- Stellung zu Beginn der Reaktionskette.

Da bekannt ist, daß sich primäre Alkohole, die nicht durch einen Substituenten aktiviert sind, nur sehr schwer oxidieren lassen, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Methylgruppe in 1- Stellung des Ketons 83 schon von vornherein in das Molekül einzuführen*. Dies würde dann zu einem sekundären Alkohol führen, der leichter oxidierbar sein sollte. Der Weg ist in Schema 17 skizziert.
Das Propylenoxid 88 läßt sich mit dem Natriumsalz des Acetessigesters 89 zum 2-Aceto-4-valerolacton 90 umsetzen, das mit wässriger Salzsäure unter Decarboxilierung das 5-Chlorhexanon-2 91 ergibt. Dieses reagiert mit wässriger Natronlauge unter Ringschluß zum 2-Methylcyclopropylmethylketon 92[53].

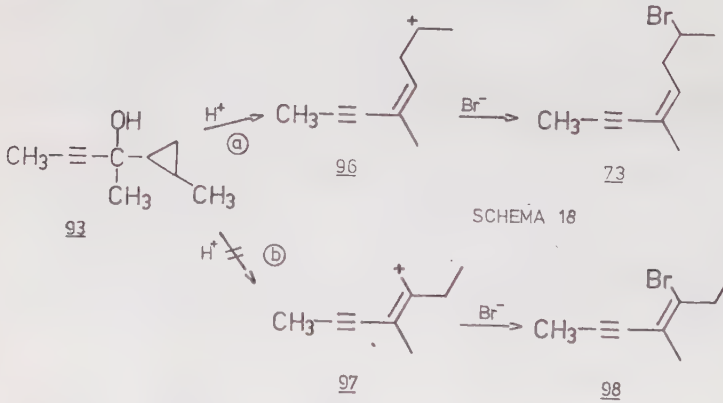
* Für diese Anregung danke ich Herrn Dipl.-Chem. J. Haßdenteufel



88 89 90 91 92 93 74 94

SCHEMA 17

Dem eingeschlagenen Syntheseweg lag die Annahme zugrunde, daß sich der Dreiring bei der Ringöffnung 93 → 73 in Schema 18 so öffnet, daß dies über das stabilere Kation zum gewünschten Produkt führt.



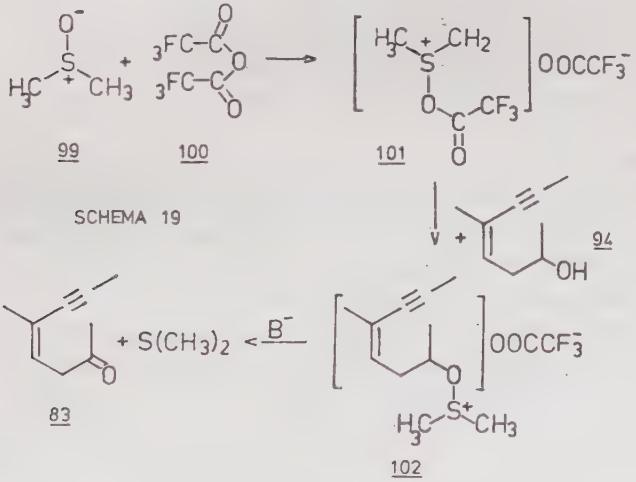
93 96 73 97 98

SCHEMA 18

Da der Weg a über das stabilere sekundäre Kation 96 führt, war nicht zu erwarten, daß sich das Isomere 98 in größerem

Maße bildet. Dies wurde auch nie beobachtet. Die weiteren Umsetzungen zum 5-Methyl-4-en-6-in-2-ol 94 verlaufen analog, wie es bereits für das 4-Methylhept-3-en-5-in-1-ol 80 beschrieben wurde.

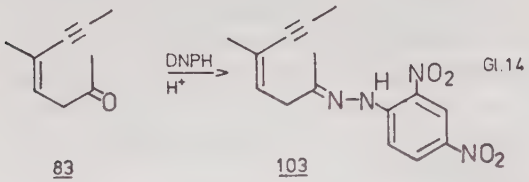
Die Oxidation mit Chromtrioxid in einem Gemisch von wässriger Schwefelsäure / Aceton nach Jones[51] hat sich auch hier nicht bewährt. Als einzig wirksame Oxidationsmethode hat sich die von Swern[54] beschriebene Reaktion mit Dimethylsulfoxid / Trifluoressigsäureanhydrid in Methylenchlorid erwiesen. (Schema 19) Hierbei reagiert das Trifluoressigsäureanhydrid 100 langsam mit dem Dimethylsulfoxid 99 zum Trifluoracetoxidimethylsulfoniumtrifluoracetat 101, das sich mit Alkoholen zu Alkoxidimethylsulfoniumtrifluoracetaten, wie 102, umsetzt.



SCHEMA 19

Die Reaktion dieser Alkoxidimethylsulfoniumtrifluoracetate mit Basen ergibt die Carbonylverbindung und Dimethylsulfid. Das so erhaltene Keton 83 läßt sich unter einem Druck von 10^{-3} Torr bei 27°C destillieren und ergibt eine klare farblose Flüssigkeit, die sich allerdings schnell unter Zer-

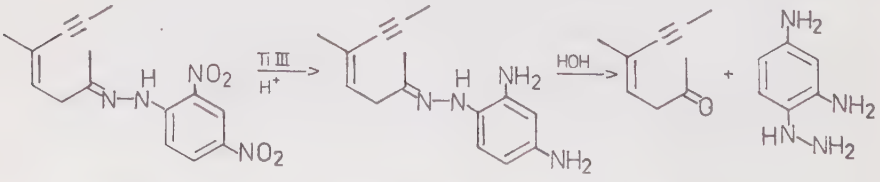
setzung dunkel färbt. Auf eine Reinigung konnte im vorliegenden Fall im allgemeinen verzichtet werden und das Rohprodukt nach der Aufarbeitung sofort weiter umgesetzt werden.
Zur Identifizierung wurde das Keton 83 in schwefelsaurer äthanolischer Lösung zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon 103 umgesetzt. (Gl. 14)



Gl.14

83 103

Dieses wurde dann nach Umkristallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt von 121°C durch Elementaranalyse, ^{1}H- NMR- und ^{13}C- NMR- Spektroskopie identifiziert. Die spektroskopischen und analytischen Daten stehen mit der Struktur von 103 im Einklang.
Das 5-Methyloct-4-en-6-in-2-(2,4-dinitro)phenylhydrazon 103 läßt sich in Dimethoxiäthan mit wässriger Titan(III)chloridlösung wieder zum Keton 83 spalten[55]. Diese Reaktion kann in gewissem Umfang zur Reinigung herangezogen werden, da das Keton 83 nach Aufarbeitung gaschromatographisch rein anfällt. Hierbei werden durch das Titan(III)- Ion die Nitrogruppen am Aromaten zu Aminogruppen reduziert, wonach das Hydrazon leicht hydrolytisch gespalten werden kann. In grösserem, präparativem Umfang wurde diese Reaktion allerdings nicht durchgeführt, da sich gezeigt hatte, daß sich das Keton 83 ohne weitere Reinigung einsetzen läßt.

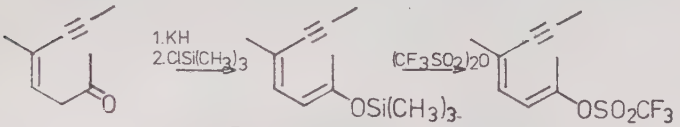


103 Gl.15 104 83

4.4. Darstellung des 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yl-trifluormethansulfonates 48.

4.4.1. Darstellung über den Enoltrimethylsilyläther.

Erste Versuche zur Darstellung von 5-Methyl-2,4-dien-6-in-2-yltrifluormethansulfonat 48 gingen von der Annahme aus, daß sich ein zunächst dargestellter Enoltrimethylsilyläther 105 leichter mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder -imidazolid zum entsprechenden Triflat umsetzen lassen sollte, als das Keton selbst. (Gl. 17)



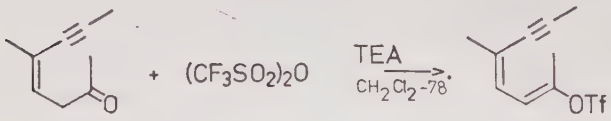
Gl.17

83 105 48

Das Keton 83 wurde hierzu mit Kaliumhydrid in trockenem Tetrahydrofuran zum Kaliumenolat umgesetzt, das sich unter Zusatz von Triäthylamin als Pufferbase mit Trimethylchlorsilan zum entsprechenden Trimethylsilylenoläther 105 umsetzt. Der isolierte 5-Methyl-2,4-octadien-6-in-2-(trimethylsilyl)äther 105 konnte nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie spektroskopisch identifiziert werden, er erwies sich jedoch als äußerst zersetzlich, so daß von einer weiteren Verfolgung dieses Weges abgesehen wurde.

4.4.2. Darstellung des 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yl-trifluormethansulfonates 48 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

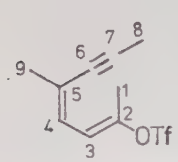
Das 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83 läßt sich bei -78°C in Methylenchlorid mit Triäthylamin als Base mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum gewünschten Triflat 48 umsetzen. Es hat sich gezeigt, daß es wesentlich ist, daß die eingesetzte Pufferbase mit dem Reaktionsgemisch bei der Reaktionstemperatur ein homogenes System bildet. So wurden beim Einsatz von Natriumcarbonat oder auch Pyridin, das bei der Reaktionstemperatur ausfriert, in der Hauptsache polymere Produkte erhalten.



83 Gl. 16 48

Nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner läßt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur auftauen, evakuiert längere Zeit im Wasserstrahlvakuum, um das Lösungsmittel und vor allem nicht umgesetztes Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu entfernen, und reinigt durch Gelfiltration über Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel vor. Hierdurch werden vor allem polymere Produkte und die in größerem Maße entstehenden Triäthylammoniumsalze der Trifluormethansulfonsäure entfernt. Die erste, hellbraune Fraktion wird aufgefangen und aus dieser Lösung stets nur so viel entnommen, wie nach weiterer Reinigung dann sofort verbraucht werden kann. Zur Reinigung eignet sich eine Kieselgelsäule mit Petroläther 30/50 als Elutionsmittel, wobei vorteilhaft bei einem Flüssigkeitsdruck von 6 bar gearbeitet wird. Die Fraktion, die das gewünschte Triflat enthält, läßt sich durch UV- Detektion ermitteln. Das

Triflat 48 ist eine klare leichtbewegliche Flüssigkeit von überraschender Stabilität. Es läßt sich in Lösung bei Kühlung auch längere Zeit ohne merkliche Zersetzung aufbewahren. In konzentrierter Form färbt es sich vor allem an der Luft bald dunkel.
Die chemische Verschiebung der Protonenresonanzsignale im Triflat 48 ist sehr stark lösungsmittelabhängig. Die Werte kann man Tab. 6 entnehmen.



48

^{1}H-NMR δppm	1	3,4	8	9
in C_6D_6	1,58	6,23 6,69 6,36 6,78 6,45 6,91 6,56	1,71	1,31
in $CDCl_3$	2,15	6,31	2,03	1,93

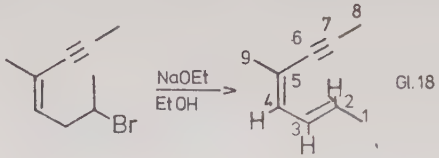
Tab. 6

Benzol und Pyridin können Verbindungen, die Carbonyl- oder olefinische Gruppen tragen über ihre π- Elektronen komplexieren und somit beträchtliche Verschiebungen der Signale verursachen. In $CDCl_3$ als Lösungsmittel wurden die Vinylprotonen auch unter Hochauflösungsbedingungen bei 90 MHz nur als Singulett beobachtet. Das ^{13}C- NMR- Spektrum zeigt vier Vinylkohlenstoffatome, und off- resonance Messungen zeigen, daß zwei von ihnen ein Proton tragen.

4.5. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen am 5-Methyl-2,4-octadien-6-in.

Um den bis hierher beschriebenen Molekültyp weitergehender NMR- spektroskopisch untersuchen zu können, wurde das Bromid 74 entsprechend Gl. 18 zum durchkonjugierten System des 5-Methyl-2,4-octadien-6-in 106 dehydrobromiert. Die Eliminierung wurde in bekannter Weise mit Natriumäthylat in Äthanol vorgenommen[56]. Die E_2- Eliminierung führt hierbei zum trans- Produkt, so daß das Strukturele-

ment $C_1C_2C_3$ mit dem von $C_9C_5C_4$ identisch ist. (Gl. 18)



Gl.18

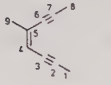
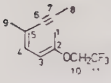
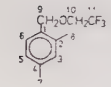
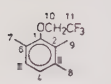
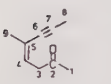
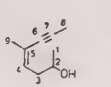
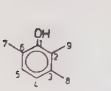
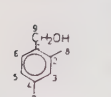
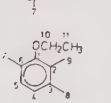
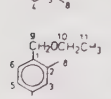
73 106

Hiermit sollten die ^3J- $^1H(4)$- $^{13}C(9)$ und die ^3J- $^1H(3)$- $^{13}C(1)$ Kopplungen ebenfalls gleich sein. Man findet für beide Kopplungen einen Wert von 6,5 Hz. Das gleiche gilt für die ^4J- $^1H(4)$- $^1H(9)$ und die ^4J- $^1H(1)$- $^1H(3)$- Kopplungskonstanten, die identisch gleich 1,45 Hz sind. Dies kann als indirekter Strukturbeweis für die cis Anordnung von C_3 und C_6 angesehen werden.

5. Durchführung der Solvolysen und Identifizierung der Produkte.

Das Triflat 48 wurde unmittelbar vor der Solvolyse über eine Kieselgelsäule mit Petroläther 30/50 als Elutionsmittel gereinigt. Es wurde hierbei bei einem Lösungsmitteldruck von 6 bar gearbeitet. Die gewünschte Fraktion wurde durch UV- Detektion ermittelt und aufgefangen. Das reine Produkt wurde nach Entfernen des Petroläthers sofort im Lösungsmittel gelöst, in dem solvolysiert werden sollte, die getrocknete Pufferbase zugesetzt und unter Stickstoff in einer Glasampulle abgeschmolzen. Die Solvolysedauer betrug 10 Tage bei einer Temperatur von 110°C. Während der Solvolyse wurde magnetisch gerührt. Ein Kontrollexperiment bei einer Solvolysetemperatur von 60°C zeigte, daß sich die Produktzusammensetzung bei allerdings erheblich längerer Reaktionszeit nicht ändert. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tab. 7 Prozentuale Zusammensetzung der Solvolyseprodukte von **48** in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Identifizierung durch die angegebenen Methoden.

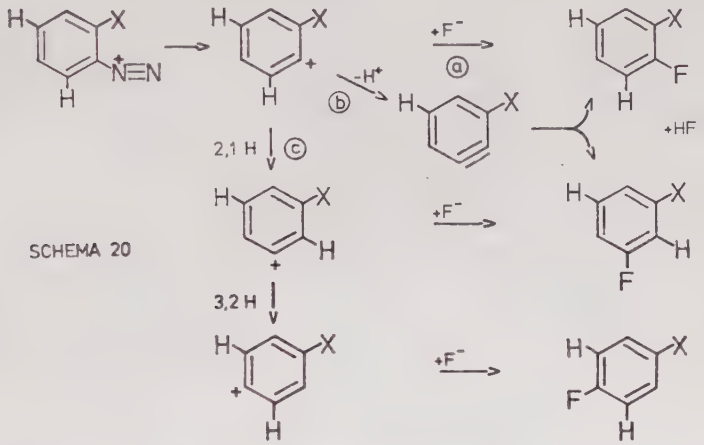
		% der gaschromatographisch erfaßten Produkte								Aufklärung der Produkte durch			
		%		%		%		%		Vergleichs-präparate	^{1}H-NMR	^{13}C-NMR	IR
		abs. Trifluoräthanol / Na_2CO_3 gesättigt		Aceton / Wasser bis an die Grenze der Löslichkeit / Na_2CO_3 gesättigt		Aceton / Wasser bis an die Grenze der Löslichkeit / Pyridin		abs. Äthanol / Na_2CO_3 gesättigt					
	**108**		38 33 30		67		79		70		+		+
	**109**		12 13 14								+		
	**110**		20 20 20							+	+	+	
	**111**		3							+	+		
	**83**				2		1			+			
	**94**				5		4			+			
	**112**				7 4		2			+			
	**113**				11 9		4			+			
	**114**								1	+			
	**115**								9	+			
nicht erfaßt			23 25 13 21		10 15		10		20				

5.1. Solvolysen von 48 in absolutem Trifluoräthanol.

Zur Analyse der Solvolyseprodukte von 48 in absolutem Trifluoräthanol wurde der größte Teil des TFE durch Abtrennen mit Wasser / Äther Gemisch entfernt. Vor der weiteren Aufarbeitung wurde über gaschromatographische Analyse auf einer Kapillarsäule sichergestellt, daß die wässrige Aufarbeitung keine Veränderung im Produktverhältnis herbeigeführt hatte. Nach Einengen der getrockneten Ätherphase wurde über eine 60 cm Kieselgelsäule mit Petroläther 30/50 als Eluiermittel bei 6 bar Druck aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden über UV- Absorption detektiert und abgetrennt. Die so erhaltenen Fraktionen wurden nach dem Abziehen des Lösungsmittels nochmal durch präparative Gaschromatographie gereinigt. Hierdurch konnten die Hauptprodukte in solchen Mengen isoliert werden, daß es zu deren spektroskopischen Identifizierung ausreichend war. Die Produkte wurden in den Fällen, wo sich deren Entstehung nicht durch schon bekannte Reaktion, wie die Eliminierung zum offenkettigen 5-Methyl-4-en-2,6-octadiin 108 oder die Bildung des Enoläthers 109 durch S_N1- Reaktion erklären ließ, aus anderen Verbindungen synthetisiert und verglichen. Durch Spritzen der Gemische von Syntheseprodukt und Solvolyselösung auf Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität, wurde die Identität einmal bestätigt. Zur Anwendung kamen eine 25m Carbowax 20M Glaskapillare, sowie eine 27m Glaskapillarsäule belegt mit UCC W 982. Das Diin 108 und der Enoläther 109 konnten über ihr ^1H- NMR- Spektrum identifiziert werden. Die aromatischen Produkte 110 und 111 konnten zwar als solche erkannt werden, endgültige Sicherheit über das Substitutionsmuster gab allerdings erst der direkte Vergleich ihrer ^1H- und ^{13}C- NMR- Spektren mit denen der synthetisierten Verbindungen. Von dem Solvolysegemisch wurden zudem über GC- MS- Kopplung mit Kapillarsäulen die Massenspektren der einzelnen Peaks aufgenommen, die die

anders schon erhaltenen Strukturaussagen ergänzend bestätigten.

Der Trifluoräthyl-2,4-dimethylbenzyläther 110 wurde durch ^{1}H- NMR- Spektroskopie nur als Trifluoräthyldimethylbenzyläther erkannt, wobei aber über die Struktur noch keine Aussage gemacht werden konnte. Von Olah und Mitarbeitern[57] wurden bei Untersuchungen über die Dediazonierungsreaktion aromatischer Diazoniumsalze 1,2- und 2,3 Wasserstoffverschiebungen an Phenylkationen beobachtet. (Schema 20)



SCHEMA 20

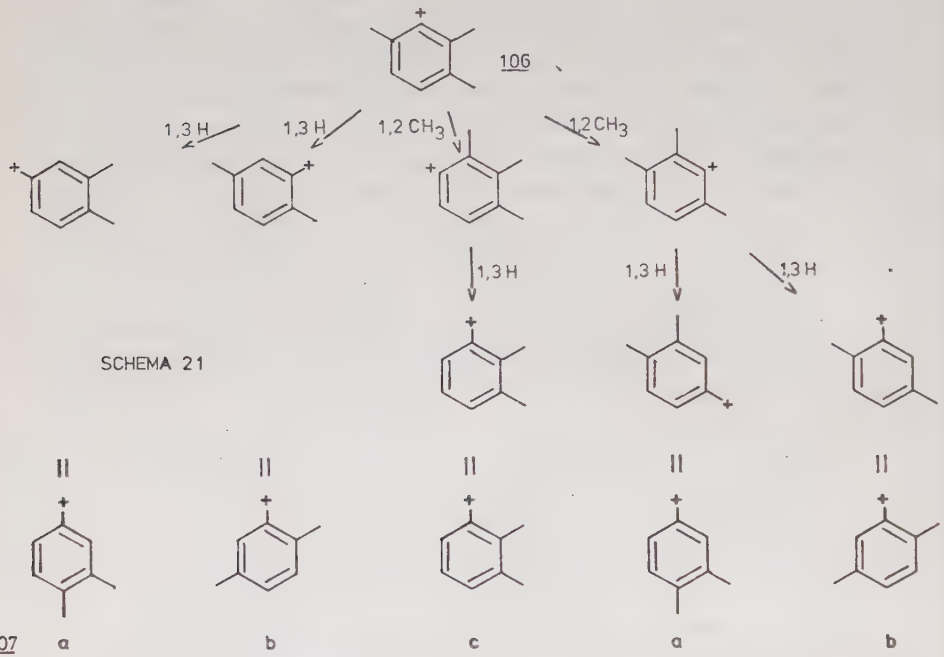
Dediazonierung in Pyridiniumpolyhydrogenfluoridlösung

ⓐ X = CH_3

ⓑ u. ⓒ X = CF_3

Es lag also nahe, diese Möglichkeit für den vorliegenden Fall auch nicht auszuschließen. Da es sich beim Phenylkation um eine sehr elektrophile Spezies mit bislang unbekanntem Reaktionsverhalten handelt, wurde auch eine 1,2 Methylwanderung mit anschließender Wasserstoffverschiebung zunächst nicht ausgeschlossen. Ein Benzyläther würde sich in jedem Fall durch eine Hydridwanderung zum erheblich stabileren Benzylkation und dessen Weiterreaktion mit dem Solvens

erklären. Die Produktpalette, die sich durch obige Annahmen ergibt, ist in Schema 21 dargestellt.



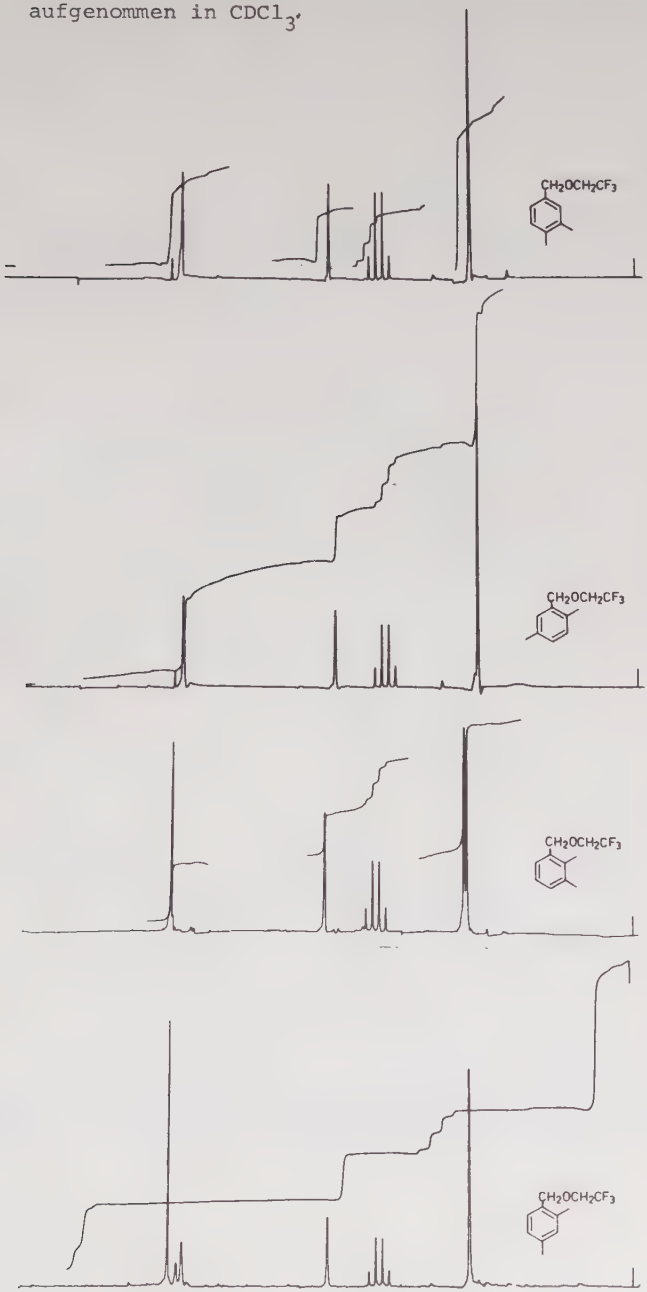
SCHEMA 21

107 a b c a b

Die isomeren Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110a,b,c, die sich aus der Weiterreaktion der Benzylkationen 107a,b, und c mit dem Solvens ergäben, wurden aus anderen Verbindungen dargestellt. Durch vergleichende Kapillargaschromatographie und durch Vergleich der ^{1}H- NMR- Spektren der synthetisierten Verbindungen mit dem der isolierten Substanz schloß das Entstehen eines der Isomeren 107a,b oder c als Zwischenstufe aus.

Das bei der Solvolyse entstehende Isomere 110d wurde " auf Verdacht " synthetisiert und der spektroskopische wie auch der Kapillargaschromatographische Vergleich haben gezeigt, daß die isolierte und die synthetisierte Verbindung identisch waren.

Bild 3. ^1H- NMR- Spektren der Isomeren 110a,b,c und d zum Vergleich aufgenommen in $CDCl_3$.



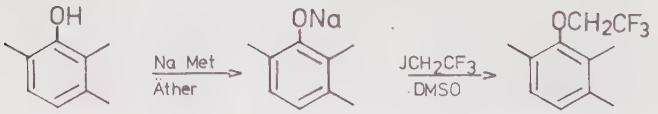
Wenn eine Beteiligung des kationischen Zentrums, das bei der Solvolyse von 48 entsteht, mit der Dreifachbindung unter Ringschluß stattfindet, so sollte als reaktive Zwischenstufe ein Phenylkation entstehen. Dadurch daß dieses Phenylkation mit einem Solvensmolekül unter Abspaltung eines Protons reagiert, entsteht der 2,3,5- Trimethylphenyltrifluoräthyläther 111, wie er auch gefunden wurde.

Das Entstehen des 2,4-Dimethylbenzyltrifluoräthyläthers 110 läßt sich über eine Folgereaktion des zunächst entstehenden Phenylkations nicht erklären. Es liegt also nahe, für sein Entstehen einen anderen Mechanismus anzunehmen. Dies soll später diskutiert werden.

Synthese der Vergleichspräparate.

5.1.1. 2,3,6-Trimethylphenyltrifluoräthyläther 111.

Der 2,3,6-Trimethylphenyltrifluoräthyläther 111 wurde aus dem Natriumphenolat 116 und 1,1,1-Trifluoräthyljodid hergestellt. Das Natriumphenolat wurde zunächst in ätherischer Lösung dargestellt, dann wurde ein Lösungsmittelaustausch mit Dimethylsulfoxid vorgenommen und nach Zugabe des Trifluoräthyljodids drei Stunden bei 80°C grührt. Nach Aufarbeitung wurde über eine Kieselgelsäule mit Petroläther 30/50 unter einem Lösungsmitteldruck von 6 bar chromatographiert. (Gl. 19)

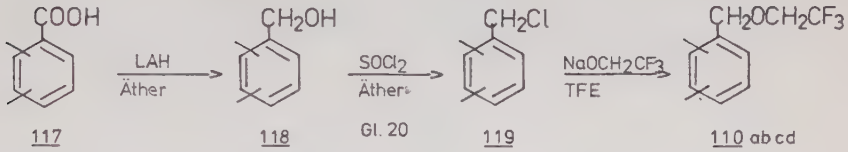


112 116 Gl.19 109

5.1.2. Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110a,b,c,d.

Zur Darstellung der isomeren Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110a,b,c und d wurde von der entsprechenden Benzoe-

säure ausgegangen. Diese wurde mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) in Äther zum Alkohol reduziert, der Alkohol mit Thionylchlorid in das Benzylchlorid überführt, das dann mit Natriumtrifluoräthylat quantitativ in Trifluoräthanol zum Benzyltrifluoräthyläther 110a,b,c oder d reagiert. (Gl. 20)



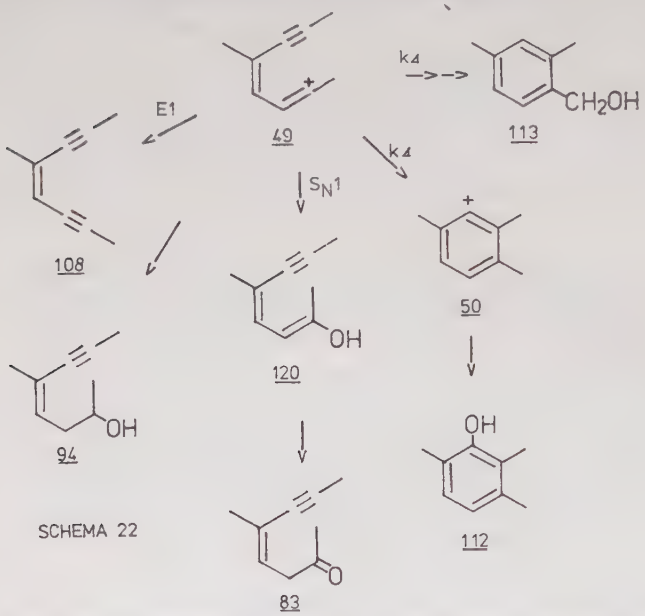
117 118 Gl. 20 119 110 a b c d

Es gibt Hinweise (GC- MS, ^{1}H- NMR), daß noch weitere aromatische Produkte bei der Solvolyse von 48 in Trifluoräthanol entstehen, das heißt, es reagieren mindestens 31% unter Beteiligung eines kationischen Zentrums mit der Dreifachbindung ab (Tab. 7). Polymere Produkte sind kaum entstanden, die Solvolyselösung ist nach Beendigung der Reaktion leicht gelblich. Die mit "nicht erfaßt" bezeichneten Produkte beziehen sich auf die Summe der nicht aufgeklärten Peaks im Kapillargaschromatogramm.

5.2. Solvolysen in Aceton/Wasser Gemischen

Für die in Aceton/Wasser Gemischen durchgeführten Solvolysen des Triflates 48 wurde es unmittelbar nach vorangegangener Reinigung, wie sie schon beschrieben wurde, in Aceton gelöst und so viel Wasser zugegeben, daß gerade Trübung auftrat. Anschließend wurde mit der getrockneten Pufferbase versetzt, mit Stickstoff gesättigt und in der abgeschmolzenen Glasampulle 10 Tage bei 110°C unter magnetischem Rühren solvolysiert. Es wurde zunächst nach den analogen Solvolyseprodukten gesucht, die die Solvolyse in absolutem Trifluoräthanol erbracht hatte, nur daß als Solvens mit höherer Nucleophilie und geringerer Ionisierungsstärke Wasser in betracht kam.

Wie man Tab. 7 entnehmen kann, wurden sie auch gefunden; die Cyclisierungsrate ging erwartungsgemäß stark zurück, vor allem zugunsten eines höheren Anteils an Eliminierungsprodukt 5-Methyl-4-en-2,6-octadiin 108. Einen Überblick über den Solvolyseverlauf zeigt Schema 22.



SCHEMA 22

Das Keton 83 entsteht hierbei in bekannter Weise aus dem Produkt der nucleophilen Substitution am Triflat 48, wobei sich das entstehende Enol 120 sofort in das entsprechende Keton 83 umlagert. Die Reduktion zu Alkoholen entsprechend 94 wurde ebenfalls schon in solvolytischen Prozessen beobachtet. Es handelt sich hierbei um eine Sekundärreaktion des Ketons 83 mit Kondensationsprodukten des Acetons, die hierbei reduzierend wirken. Die Kondensationsprodukte des Acetons entstehen unter den solvolytischen Bedingungen.

Das Phenol 112 und der Benzylalkohol 113 entsprechen den aromatischen Äthern 111 und 110 bzw. 115 bei der Trifluoräthanolyse des Triflates 48.

Der Einsatz von Pyridin als Pufferbase ergibt nur eine weitere Zunahme an Eliminierungsprodukt 108 unter anteiligem Rückgang aller übrigen Solvolyseprodukte (Tab. 7)

5.2.1. Synthese der Vergleichspräparate.

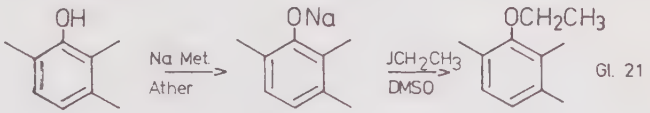
Die Synthesen der Vergleichspräparate sind schon unter 5.1.1. und 5.1.2. beschrieben, das Phenol 112 ist käuflich.

5.3. Solvolysen in absolutem Äthanol.

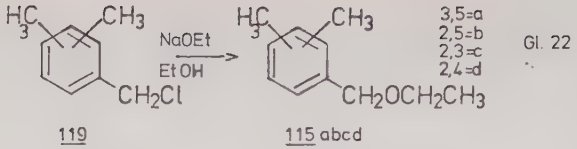
Die Solvolyse in absolutem Äthanol sollte darüber Aufschluß geben, inwieweit in diesem relativ nucleophilen Lösungsmittel mit vergleichsweise geringer Ionisierungsstärke noch Cyclisierung eintritt. Wie aus Tab. 7 zu ersehen ist, ist die Cyclisierungsrate geringer als in Aceton/Wasser Gemischen, wobei der Anteil an Eliminierungsprodukt 108 weiter zunimmt. Reaktion des kationischen Zentrums unter Beteiligung der Dreifachbindung ist jedoch auch unter diesen Bedingungen noch nachweisbar.

5.3.1. Synthese der Vergleichspräparate.

Die Synthesen des Phenyläthers 114 und der Benzyläther 115a,b,c und d verlaufen analog denen der entsprechenden Trifluoräthyläther. Zur Darstellung des Phenyläthers wird vorteilhafterweise auch ein Lösungsmittelaustausch Äther / Dimethylsulfoxid vorgenommen, um die Reaktionsbedingungen mehr in das S_N1- Gebiet zu verlegen, da die Reaktion in Äthanol nach herkömmlicher Methode womöglich wegen sterischer Effekte nicht abläuft. (Gl. 21 und 22)



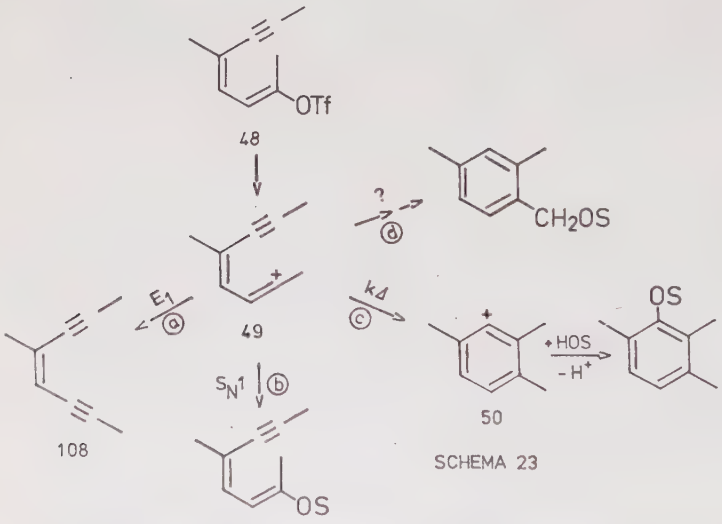
112 121 114 Gl. 21



119 115 abcd

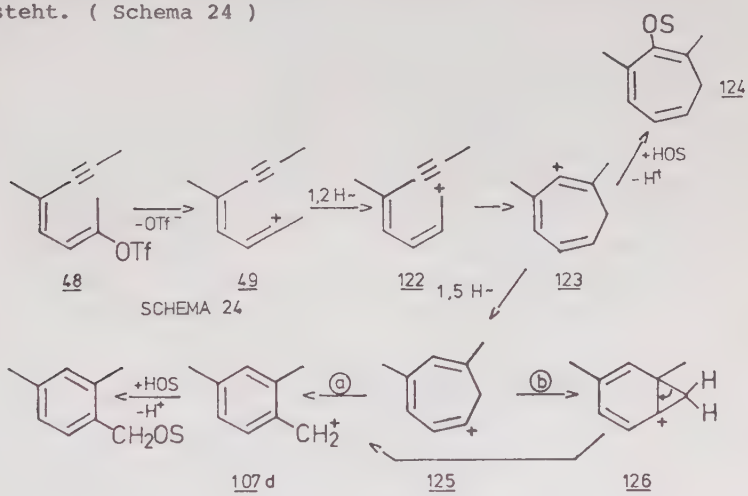
6. Diskussion der Solvolyseergebnisse und mechanistische Betrachtungen

Unter der Annahme, daß in einem S_N1- Prozeß ein Vinylkation entsteht und dieses unter Beteiligung mit einer Dreifachbindung reagiert, ist das Phenylkation 50 als reaktive intermediäre Zwischenstufe anzunehmen, das dann als äußerst starkes Elektrophil mit einem Solvensmolekül unter anschließender Protonenabspaltung abreagiert. Schema 23 zeigt eine allgemeine Übersicht über den Solvolyseverlauf.



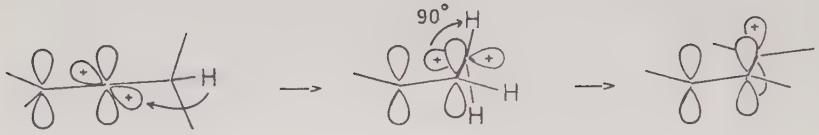
Weg a und b waren schon von anderen solvolytischen Prozessen her bekannt, Weg c entspricht den Erwartungen, mit denen die angestellten Untersuchungen angegangen wurden und zeigt, daß der angegebene Mechanismus möglich ist. Um jedoch andere

Mechanismen absolut ausschließen zu können, wird es noch weiterer Experimente bedürfen. Gänzlich ungeklärt ist unter der alleinigen Annahme des obigen Mechanismus das Auftreten der Benzyläther 110 und 115, beziehungsweise des Benzylalkohols 113. Durch 1,3- Hydridwanderung von einer der angulären Methylgruppen zum stabileren Benzylkation, sowie durch Methylwanderung einer der Methylgruppen, gefolgt von einer anschließenden Hydridwanderung, können sie nicht entstanden sein. Wie gezeigt werden konnte, treten solche Produkte überhaupt nicht auf. Es soll daher ein Mechanismus vorgeschlagen werden, der das Entstehen dieser Produkte erklären kann, dessen absoluter Nachweis allerdings noch aussteht. (Schema 24)



Auf den ersten Blick ungewöhnlich ist die 1,2- Hydridwanderung 49 → 122, die formal zu einem primären Allylkation 122 führt, worüber bislang noch nicht berichtet wurde. Daß dieses noch nicht beobachtet wurde, ist auch nicht verwunderlich, da ein primäres Allylkation, wie es zunächst durch Hydridwanderung entsteht, mit seinem freien Orbital senkrecht zur π- Orbitalebene des Vinylsystems steht, und zunächst eine Rotation um 90° erfolgen müßte, damit eine Stabilisierung

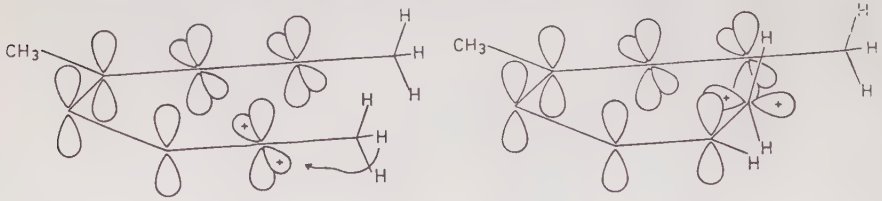
durch die π- Orbitale eintreten kann. Dies ist in Bild 4 gezeigt.



127 128 129

Bild 4

Im vorliegenden Fall sind die Verhältnisse allerdings etwas anders, so daß man auf den stabilisierenden Effekt des Allylsystems nicht angewiesen ist. (Bild 5)

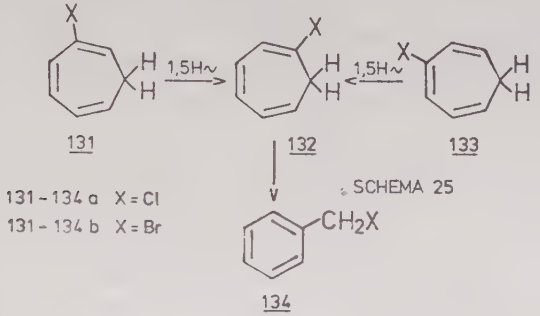


49 130

Bild 5

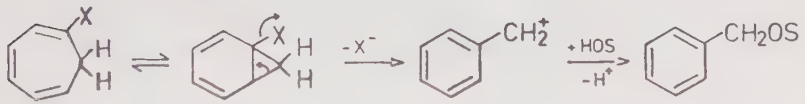
Nach der 1,2- Hydridwanderung rückt das daraus resultierende leere π- Orbital geometrisch so in den Einflußbereich der Dreifachbindung, daß die Atome C_1,C_6,C_7 eine Anordnung bilden, deren energetischer Zustand dem des bereits erfolgten Ringschlusses sehr ähnlich sein dürfte. Das System wird also nicht durch Wechselwirkung mit dem Ring π- System stabilisiert, sondern durch senkrecht dazu stehende π- Orbitale der Dreifachbindung. Eine Öffnung des Dreiringes unter Ausbildung der Bindung C_1 - C_7 bewirkt nun seinerseits wieder das Entstehen eines kationischen Zentrums an C_6, was einem sekundären Vinylkation entspricht. Dieser Punkt entspricht dem des Cycloheptatrienylkations 123 in Schema 24.

1971 berichteten Föhlisch und Mitarbeiter[58] über Solvolyseergebnisse an Cycloheptatrienylhaogeniden der Strukturen 131, 132 und 133. (Schema 25)



SCHEMA 25

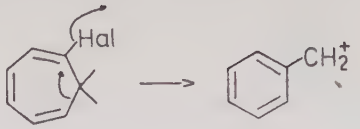
Hierbei beobachteten sie, daß sich zum einen die Bromide mit X = Br unter den gleichen Bedingungen wesentlich rascher zum Benzylhalogenid umlagern, als die Chloride mit X = Cl, was auf einen ionischen Mechanismus schließen läßt, und zum andern lagern ebenfalls die Bromide der Struktur 132 wesentlich schneller zum Benzylsystem um als die Isomeren 131 und 133, was sie zu der Vermutung veranlaßte, daß der Umlagerung eine 1,5- Hydridwanderung zum Isomeren 132 vorangeht, und daß dann 132 in das Benzylsystem umlagert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Solvenspolarität abhängig, was ebenfalls für einen ionischen Mechanismus spricht.
Ihre Ergebnisse interpretieren sie wie folgt:



Gl. 23

Das Halogencycloheptatrien 132 steht im Gleichgewicht mit dem Norcaradien 135, und dieses ionisiert zum Benzylkation 136, das mit einem Nucleophil abreagiert. Eine direkte Ionisierung

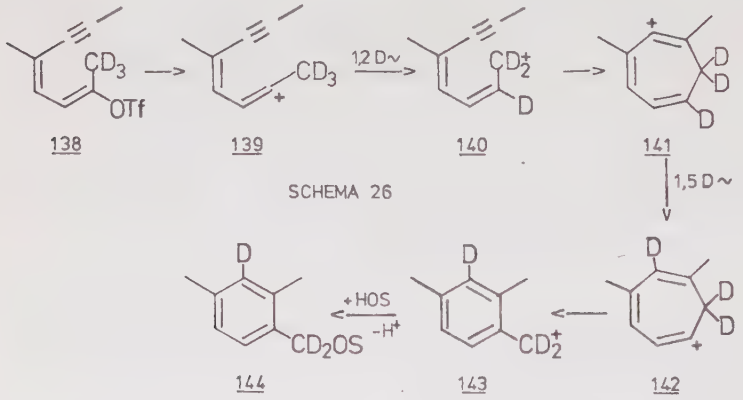
von 132 zu 136 unter Umgehung der Norcaradienstufe schließen sie nicht aus.



Gl. 24

132 136

Auf das vorliegende Problem bezogen, ist dieser Mechanismus in Schema 24 gezeigt. Zunächst tritt eine 1,5- Hydridverschiebung zum Cycloheptatrienylkation 125 ein. Weg a beschreibt nun den weiteren Weg ohne Norcaradienzwischenstufe und Weg b über das Norcaradien. Im Endeffekt resultiert das tatsächlich gefundene Benzylkation 107d, beziehungsweise als dessen Folgeprodukt die entsprechenden Äther 110 und 115, bzw. der Benzylalkohol 112.
Eine Möglichkeit den angezeigten Mechanismus zu prüfen wäre die Deuterierung in 1- Stellung des Triflates 48.



138 139 140 141

SCHEMA 26

144 143 142

Wie aus Schema 26 ersichtlich ist, müßte ein Deuteriumatom im aromatischen Ring auftauchen, worüber zum einen schon die Integration des ^{1}H- NMR- Spektrums Auskunft geben könnte. Die beiden verbliebenen Ringprotonen in 5- und 6- Stellung des Aromaten würden zum zweiten ein leicht zu analysierendes

AB- System im Resonanzbereich aromatischer Protonen zeigen, und die Benzylresonanzen bei etwa 4,5 ppm müßten völlig verschwinden. Da die Einführung der CD_3- Gruppe ganz zu Beginn der Reaktionskette erfolgen müßte ist die Lösung dieser Aufgabe vor allem noch ein synthetisches Problem. Um eine Strukturaufklärung im obigen Sinne durchführen zu können, wären etwa 1g des Triflates 138 notwendig.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen.

Zur Ermittelung der experimentellen Daten wurden folgende Geräte verwendet:

Gaschromatographie

Geräte: Hewlett-Packard 5750 (FID und WLD)
5721 (FID), 5722 (WLD)
Carlo Erba 2301 Ac mit LT Programmer 220 als FID

Säulen: 1) Gepackte Stahlsäulen 2,5m, 3 und 5 mm Innendurchmesser. Trägermaterial Chromosorb PAW 80/100, belegt mit jeweils 10% Carbowax 20M, UCC W 982 und XE 60. Trägergase Stickstoff oder Helium.
2) Glaskapillarsäule 25m belegt mit 10% Carbowax 20M
Glaskapillarsäule 27m belegt mit 10% UCC W 982.

Die Auswertung erfolgte mit Hewlett-Packard Integrator 3385 A.

Massenspektroskopie

Varian MAT 711 mit GC-MS- Kopplung.

IR- Spektroskopie

Philips PYE- Unicam SP 1000.

NMR- Spektroskopie

Geräte: Varian EM 360, Bruker WP 60, WP 80, HFX 90, WH 90.

Standard: TMS, $CDCl_3$, Dioxan, $CHCl_3$, D_6-Aceton, in den Spektren wo es angegeben ist, mit St. gekennzeichnet, jeweils auf TMS = 0 ppm bezogen.

Die Angaben der NMR- Daten erfolgen in der Anordnung:

^1H- NMR (Lsgsm.)	chemische Verschiebung	Integral	Multiplizität d. Signals	Zuordnung
	(ppm)	nH	s,d,t,q,m	m
^{13}C- NMR	(ppm)			m

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

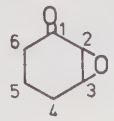
7. Synthesen.

6-Brom-2-oxo-1,1';2,3';3,4-triepoxicyclohexylcyclohexan 61

2,3-Epoxicyclohexan-1-on 57

13,5g 2-Cyclohexenon (0,14 Mol) und 44ml 30%-iges Wasserstoffperoxid werden in 150ml Methanol gelöst und tropfenweise mit 12,5ml 6n NaOH versetzt. Die Reaktionstemperatur wird durch Eiskühlung zwischen 15°C und 20°C gehalten. Nach drei Stunden wird die Eiskühlung entfernt und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit 2ml Wasser versetzt und mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und zweimal mit wenig wässriger HCl- saurer $FeSO_4$- Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet, eingeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

$Kp._{12}$: 71-72°C Ausbeute: 9,8g (63% d.Th.)
IR (Film) 1725 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); 890 cm^{-1} (Epoxid)
^1H- NMR (CCl_4) δ 1,2-2,9 6H m 4,5,6
3,07 1H d 2
3,54 1H m 3



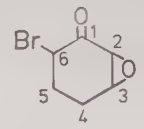
6-Brom-2,3-epoxicyclohexanon 57

16,1g (0,14 Mol) 2,3-Epoxicyclohexanon werden mit 26g (0,15 Mol) N- Bromsuccinimid und 0,1g Azobisisobuttersäurenitril in 100ml absolutem CCl_4 unter Rückfluß gekocht und dabei belichtet. Nach einer Stunde wird erkalten gelassen, vom ausgefallenen Succinimid abfiltriert und das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Als Fließmittel dient Toluol. Die zweite, hellgelbe Fraktion enthält das Produkt, das gaschromatographisch zu 95% rein ist.

Ausbeute: 14g (51% d.Th.)

IR (Film) 1740 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); 890 cm^{-1} (Epoxid)

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 1,67-3,0 4H m 4,5
3,27 1H d 2
3,57 1H m 3
4,47 1H t 6



6-Brom-2-oxo-1,1;2,3;3,4-triepoxicyclohexylcyclohexan 61.

a) 6,2g (33 mMol) 6-Brom-2,3-epoxicyclohexanon 57 werden mit 8g 1,8-Diazabicyclo 5,4,0 undec-7-en (DBU) (53 mMol) in 50ml absolutem THF bei -65°C zur Reaktion gebracht. Die Kühlung wird daraufhin abgeschaltet, so daß sich die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird das THF abgezogen und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die braune Emulsion wird mit Äther extrahiert, aus diesem Extrakt kristallisiert im Kühlschrank das Produkt in Form weißer Kristalle.

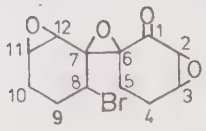
b) Variante der Aufarbeitung.

Die braune Emulsion wird mit Methylenchlorid extrahiert und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende braune kristalline Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule mit Essigester chromatographiert. Aus der ersten Fraktion wird nach Abziehen des Lösungsmittels das Produkt in Form weißer Kristalle isoliert.

Smp.: 170°C

IR (CH_2Cl_2- Lsg.) 1735 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); 885 cm^{-1} (Epoxid)

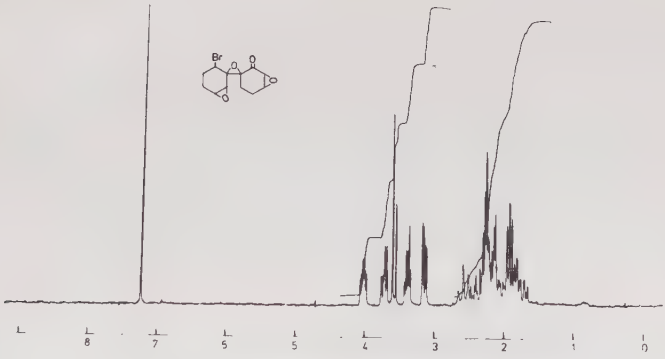
^{1}H- NMR ($CDCl_3$) δ 1,60-3,00 8H m 4,5,9,10
3,18 1H m
3,38 1H m 2,3,11,12
3,57 1H d
3,70 1H m
4,01 1H m 8



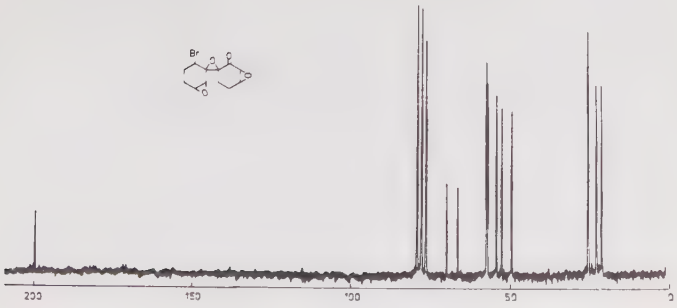
^{13}C- NMR	19,9 21,5 24,0 24,1	4,5,9,10	48,5 51,7 53,3 56,2 56,5	2,3,8,11,12	65,7 69,0	6,7	200,3	1

Analyse: $C_{12}H_{13}O_4Br$ (301,0) Ber.: C 47,8 H 4,3 Br 26,6
Gef.: c 47,7 H 4,2 Br 28,4

MS: M^+ 300; 302



^1H- NMR- Spektrum von 61.



^{13}C- NMR- Spektrum von 61.

5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83.

Weg A.
5-Chlorpentan-2-on[59].

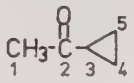
In eine Destillationsapparatur mit einem 2l Destillationskolben gibt man eine Mischung von 450ml conc. HCl, 525ml Wasser und 384g (3 Mol) 2-Acetyl-4-butyrolacton, sowie einen Siedestein. Es tritt spontan CO_2- Entwicklung ein, und man destilliert sofort über eine intensiv gekühlte Kondensationsbrücke in eine eisgekühlte Vorlage. Nachdem 900ml Destillat aufgefangen wurden, werden weitere 450ml Wasser in den Destillationskolben gegeben und weitere 300ml Destillat aufgefangen.
Die gelbgrüne organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 150ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden eine Stunde über 25g Calciumchlorid getrocknet, abfiltriert und abermals mit 25g $CaCl_2$ getrocknet. Der Äther wird über eine 30cm Füllkörperkolonne mit kühlbarem Kolonnenkopf abdestilliert. Es bleiben etwa 287- 325g rohes Chlorpentanon zurück.

Methylcyclopropylketon 76[59].

In einen 2l Dreihalskolben mit Metallrührer, Rückflußkühler und 500ml Tropftrichter gibt man eine Lösung von 180g (4,5 Mol) NaOH Pillen in 180ml Wasser. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb von 15- 20 min 361,5g (ca. 3 Mol) rohes 5-Chlorpentan-2-on. Wenn die Reaktionslösung während der Zugabe nicht zu sieden beginnt, wird durch leichtes Erhitzen eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Danach werden langsam 370ml Wasser zugegeben und eine weitere Stunde unter Rückfluß gekocht.
Jetzt wird zur Destillation umgebaut und so lange eine Wasser- Keton Mischung überdestilliert, bis die orga-

ische Phase aus der Reaktionsmischung ausgetrieben ist Die wässrige Phase des Destillats wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 150ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und über eine 30cm Füllkörperkolonne sorgfältig fraktioniert.

Kp.: 110- 112°C Ausbeute: 193- 210g (77-83% d.Th.)
^{1}H- NMR (CCl_4) δ 0,6-2,1 5H m 3,4,5
2,2 3H s 1

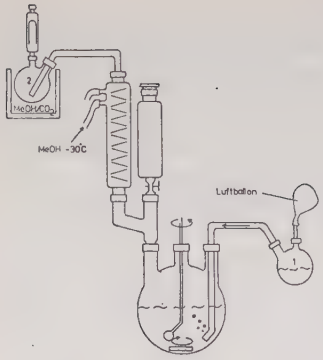


2-Cyclopropylpent-3-in-2-ol 77[60].

In der unten skizzierten Apparatur werden 32,7g (0,3 Mol) Äthylbromid und 6,9g (0,3 Mol) Magnesiumspäne in der üblichen Weise in 400ml absolutem THF zum Äthylmagnesiumbromid umgesetzt. Danach werden 15g (0,38 Mol) Propin in einen Kolben kondensiert und dreimal durch die Reaktionslösung geleitet. Hierbei wird kräftig gerührt. Nach beendeter Umsetzung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 22,5g (0,27 Mol) Methylcyclopropylketon in 100ml THF zugetropft, anschließend läßt man 12 Stunden stehen.

Zur Aufarbeitung werden in die gekühlte Reaktionslösung nach und nach 30g Eis gegeben, dann wird vom ausgefallenen Niederschlag abgetrennt und der Niederschlag in conc. Ammoniumchloridlösung gelöst. Die abgetrennte THF Phase wird einmal mit wenig conc. NH_4Cl Lösung ausgeschüttelt, die wässrige Phase dreimal mit Äther extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und destilliert.

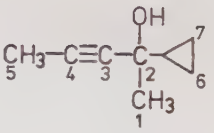
$Kp._{13}$: 73°C Ausbeute: 23,4g (70% d.Th.)



Kolben 1 und 2 werden im Wechsel gegeneinander ausgetauscht. Während der Gaseinleitung wird mit Magnetstab und Metallrührer kräftig gegenläufig gerührt.

Bild 6. Apparatur zur Darstellung von 2-Cyclopropylpent-3-in-2-ol 77

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 0-1,3 5H m 6,7,8
1,45 3H s 1
1,80 3H s 5
2,35 1H br OH



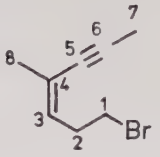
IR (Film) 2260 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv C}$); 3450 cm^{-1} (ν_{OH})

4-Methyl-1-bromoct-3-en-5-in 78[45,46].

32,6g (0,26 Mol) 2-Cyclopropylpent-3-in-2-ol 77 werden in 200ml Petroläther 30/50 gelöst und zu einer Lösung von 201g $ZnBr_2$/HBr bei -20°C zugetropft. Die Lösung wird dargestellt, indem man je 100g Zinkbromid in 74ml frisch destillierter 48%-iger HBr löst. Anschließend wird eine Stunde bei 0°C gerührt. Danach wird die Reaktionslöung in 200ml Petroläther 30/50 gegossen, der mit 200ml Eiswasser unterschichtet ist. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Petroläther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter $NaHCO_3$ Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Es bleibt

eine klare Flüssigkeit zurück, die gaschromatographisch rein ist
Ausbeute: 42,7g (95% d.Th.)
IR (Film) 1640 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); 2240 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv C}$)

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 1,88 3H m 8
2,05 3H m 7
2,76 2H m 2
3,35 1H t 1
5,60 1H t 3

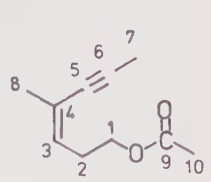


1-Acetyl-4-methyloct-3-en-5-in 79[45].

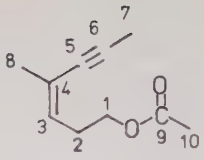
39,4g (0,23 Mol) 4-Methyl-1-bromoct-3-en-5-in 78 werden zu einer Lösung von 45,3g (0,46 Mol) Kaliumacetat in 200ml Eisessig zugetropft und 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der größte Teil der Essigsäure am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Eiswasser / Äther versetzt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die wässrige Phase wird mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherphasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und destilliert.
$Kp._{13}$: 97°C Ausbeute: 24,8g (70% d.Th.)

IR (Film) 1250 cm^{-1} (ν_{COC}); 1650 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); 1760 cm^{-1} (ν_{CO}); 2250 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv C}$)

^{1}H- NMR ($CDCl_3$) δ 1,82 3H m 8
1,98 6H s 7,10
2,49 2H m 2
4,00 2H t 1
5,55 1H t 3



^{13}C- NMR ($CDCl_3$) δ 6,99 7 | 93,27 5 | 23,59 10 | 124,59 4 | 26,43 8 | 134,31 3 | 33,53 2 | 173,13 9 | 70,42 1 | 82,02 6



$^3J\ ^1H(3)-\ ^{13}C(8)$ 6,5 Hz

4-Methyloct-3-en-5-in-1-ol 80

In einem 500ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftricher werden 4g (0,1 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 250ml absolutem Äther vorgegeben. Dazu werden 25,8g (0,17 Mol) 1-Acetyl-4-methyloct-3-en-5-in 79 in 100ml Äther zugetropft, so daß die Lösung schwach siedet. Danach wird drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden zuerst 4ml Wasser, dann 6ml 10%-ige Natronlauge und wieder 4ml Wasser zugegeben. Nach halbstündigem Rühren wird abfiltriert und einrotiert. Es bleibt eine klare Flüssigkeit zurück, die gaschromatographisch rein ist.

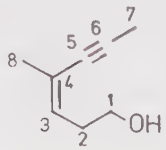
IR (Film) 1650 cm^{-1} vw $\nu_{C=C}$; 2250 cm^{-1} vw $\nu_{C\equiv C}$; 3400 cm^{-1} s ν_{OH}

^1H- NMR ($CDCl_3$) δ 1,82 3H m 7 | 1,99 3H s 6 | 2,44 2H m 2 | 3,57 2H t 1 | 3,95 1H br OH | 5,59 1H t 3

$^4J\ ^1H(3)-\ ^1H(8)$ 1,56 Hz

^{13}C- NMR ($CDCl_3$) δ 4,07 7 | 23,31 8 | 33,77 2 | 61,92 1 | 70,69 6 | 89,41 5 | 120,87 4 | 131,66 3

$^3J\ ^1H(3)-\ ^{13}C(8)$ 6,5 Hz



4-Methyloct-3-en-5-in-1-carbonsäure 81.

10g (82 mMol) 4-Methyloct-3-en-5-in-1-ol 80 werden in 500ml frisch über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 22g (0,22 Mol) Chromtrioxid und 18ml conc. H_2SO_4, mit Wasser auf ein Volumen von 40 ml aufgefüllt, versetzt und anschließend zwei Stunden gerührt. Es wird von dem ausgefallenen Chromsulfat abgetrennt, dieses noch dreimal mit Aceton extrahiert, das Aceton abrotiert und der Rückstand mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridlösung wird dreimal eine halbe Stunde mit gesättigter wässriger $NaHCO_3$-Lösung extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und einmal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Danach wird mit Methylenchlorid versetzt und mit verdünnter HCl angesäuert. Nach Einrotieren der abgetrennten und getrockneten organischen Phase verbleibt ein bräunlicher Rückstand. Umkristallisieren aus Äther ergibt eine weiße kristalline Substanz.

Smp.: 47°C Ausbeute: 1,4g (12,4% d.Th.)

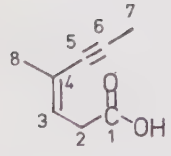
Analyse($C_8H_{10}O_2$) 138 Ber. C 69,6 H 7,2
Gef. 69,6 7,6

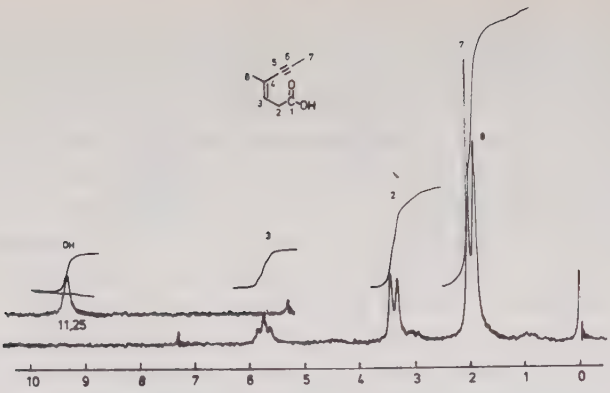
IR (Film) 1650 cm^{-1} vw $\nu_{C=C}$; 1740 cm^{-1} s ν_{CO};
2240 cm^{-1} vw $\nu_{C\equiv C}$; 3440 cm^{-1} s ν_{OH}

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 1,90 3H m 8
2,01 3H s 7
3,33 2H d 2
5,71 1H t 3
11,30 1H br OH

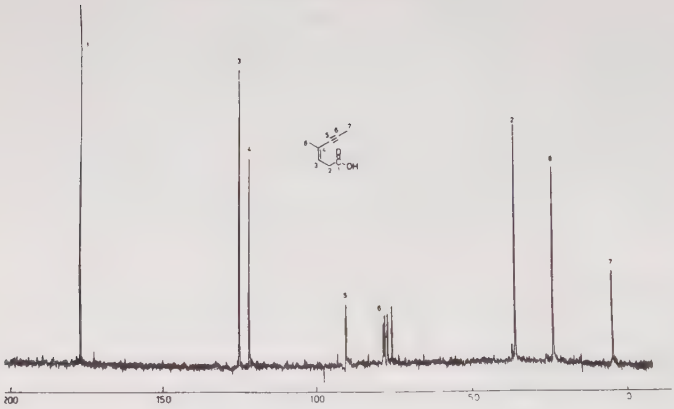
^{13}C- NMR ($CDCl_3$) δ 4,0 7
23,1 8
35,5 2
77,9 5
90,7 6
122,5 4
125,7 3
178,1 1

^3J ^{1}H(3)- ^{13}C(8) 6,0 Hz





^{1}H- NMR- Spektrum von 81.



^{13}C- NMR- Spektrum von 81.

4-Methyloct-3-en-5-incarbonsäurechlorid 82.

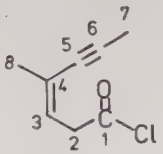
0,94g (6,7 mMol) 4-Methyloct-3-en-5-incarbonsäure 80 werden mit 0,37g (2,7 mMol) Phosphortrichlorid in 10ml trockenem Methylenchlorid versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Jetzt wird mit weiteren 50ml CH_2Cl_2 versetzt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung kurz ausgeschüttelt, getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird aus einem Äther / Petroläther Gemisch umkristallisiert.

Smp.: 27°C

IR (CH_2Cl_2) 1650 w $\nu_{C=C}$; 1810 s ν_{CO}; 2250 w $\nu_{C\equiv C}$.

^{1}H- NMR (CCl_4)

1,82	3H	m	8
2,05	3H	s	7
3,81	2H	d	2
5,68	1H	t	3



5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83.

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wird zunächst Methylmagnesiumiodid hergestellt. Dazu gibt man zu 0,7g (29,4 mMol) Magnesiumspänen in 50ml absolutem Äther 4,9g Methylmagnesiumjodid hergestellt. Dazu gibt setzung wird die Lösung auf 0°C gekühlt und unter Rühren portionsweise 2,6g (0,145 mMol) Cadmiumchlorid zugegeben. Nach der Zugabe wird die Lösung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird auf -70°C gekühlt und das Säurechlorid 1,6g (10,2 mMol) in 10ml absolutem Äther zugegeben und eine Stunde gerührt. Nach Entfernen der Kühlung werden tropfenweise 10ml Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird mit Äther extrahiert, getrocknet und nach dem Einrotieren über Kieselgel mit Methylenchlorid als Elutionsmittel chromatographiert. Das erhaltene Produkt ist spektroskopisch rein.

5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83.

Weg B

2-Acetyl-4-valerolacton 90[53].

In einem 6l Dreihalskolben werden 2l absolutes Äthanol gekühlt und 108g (4,7 Mol) Natriummetall in großen Stücken über Nacht gelöst. Danach werden unter Eiskühlung schnell 635ml (650g, 5 Mol) Acetessigsäureäthylester zugegeben. Danach

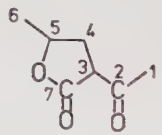
werden innerhalb 30 min 350ml (290g, 5 Mol) Propylenoxid aus einem kühlbaren Tropftrichter zugetropft. Man läßt die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt zwölf Stunden. Danach wird das Äthanol im Vakuum abdestilliert, wobei die Temperatur 50°C nicht übersteigen darf (100 mm Hg). Zu dem sirupösen Rückstand werden 300ml Eisessig gegeben (315g, 5,25 Mol) und anschließend 300g Eis. Die überschüssige Essigsäure wird mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und die obere, ölige Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit Äther extrahiert und die gesammelten organischen Phasen getrocknet, einrotiert und über eine 30 cm Vigreuxkolonne destilliert.

$Kp._1$: 78°C Ausbeute 294,8g (45% d.Th.)

IR (Film) 1695 cm^{-1} s ν_{CO}.

^1H- NMR (CCl_4) δ

1,36	3H	d	6
2,20	3H	d	1
1,70- 2,90	2H	m	4
3,50- 3,90	1H	m	5
4,30- 4,82	1H	m	3



5-Chlorhexan-2-on 91[53].

294,8g (2,27 Mol) 2-Acetyl-4-valerolacton 90 werden mit einem Siedestein in einen 2l Rundkolben gegeben, der über eine Destillationsbrücke mit Intensivkühler mit einer Vorlage in Eiskühlung verbunden ist. Es werden 340ml conc. HCl mit 397ml Wasser zugegeben. Nach dem Erwärmen mit einem Heizpilz tritt heftige CO_2- Entwicklung ein. Nachdem diese etwas nachgelassen hat,wird sofort mit der Destillation begonnen. Im Verlauf der Destillation werden nochmal 340ml Wasser zugegeben. Die organische Phase des Destillates wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 130ml

Äther extrahiert, eine Stunde über 25g Calciumchlorid getrocknet, abgetrennt und nochmal über 25g $CaCl_2$ getrokknet. Der Äther wird über eine 30 cm Füllkörperkolonne mit kühlbarem Kolonnenkopf abgetrennt und das Produkt destilliert.

Ausbeute Rohprodukt: 141,7g (47% d.Th.)

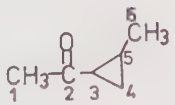
Methyl(2-methylcyclopropyl)keton 92[53].

In einem 2l Dreihalskolben werden 63,5g (1,59 Mol) NaOH in 63,5ml Wasser gelöst und dazu 141,7g (1,06 Mol) 5-Chlorhexan-2-on 91 getropft. Nach einer Stunde Kochen unter Rückfluß werden langsam 130ml Wasser zugetropft und eine weitere Stunde unter Rückfluß gekocht. Danach wird zur Destillation umgebaut und solange eine Wasser / Keton Mischung überdestilliert, bis die organische Phase übergegangen ist. Die wässrige Phase der Vorlage wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und zweimal mit 50ml Äther extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über $NaSO_4$ getrocknet und nach Abtrennen abermals eine Stunde über $NaSO_4$ getrocknet. Der Äther wird über eine 30 cm Füllkörperkolonne mit kühlbarem Kolonnenkopf abgetrennt und der verbleibende Rückstand über eine 10 cm Vigreuxkolonne destilliert. Es geht eine klare Flüssigkeit über.

Kp.: 127°C Ausbeute: 52,7g (51% d.Th.)

IR (Film) 1695 cm^{-1} s ν_{CO}.

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 0,40 - 1,80 7H m 3,4,5,6
2,15 3H s 1

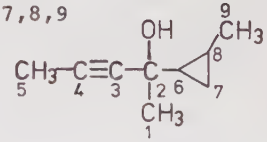


2-(2-Methyl)cyclopropylpent-3-in-2-ol 93

Die Apparatur ist die gleiche, wie es für die Darstellung von 2-Cyclopropylpent-3-in-2-ol beschrieben wurde. 65g (0,6 Mol) Äthylbromid werden in 500ml absolutem THF unter Stickstoffatmosphäre in der üblichen Weise mit 14,3g (0,6 Mol) Magnesiumspänen umgesetzt. Danach werden 30g (0,75 Mol) Propin dreimal durch die Lösung geleitet. Hierbei wird intensiv gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft dann 52,3g (0,54 Mol) Methyl-(2-methyl)cyclopropylketon 92 in 100ml trockenem THF gelöst zu. Nach Stehen über Nacht werden in die mit Eiswasser gekühlte Lösung nach und nach 60g Eis gegeben, danach vom ausgefallenen Niederschlag abgetrennt und das Salz in conc. Ammoniumchloridlösung gelöst. Die abgetrennte organische Phase wird mit wenig NH_4Cl- Lösung gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen dreimal mit Äther extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und nach Abrotieren des Lösungsmittels destilliert.

$Kp._{11}$: 69 - 73°C Ausbeute: 49,8g (68% d.Th.)

^1H- NMR (CCl_4) δ 0 - 1,50 10H m 1,6,7,8,9
1,80 3H s 5
2,10- 2,60 1H br OH



2-Brom-5-methyloct-4-en-6-in 74

3,6g (25,8 mMol) 2-(2-Methyl)cyclopropylpent-3-in-2-ol 93 werden in 20ml Petroläther 30/50 gelöst und bei -20°C zu 19,7g einer $ZnBr_2$/HBr- Lösung zugetropft. Die $ZnBr_2$/HBr-Lösung wird dargestellt, indem man je 100g $ZnBr_2$ in 74ml frisch destillierter HBr löst. Anschließend wird eine Stunde bei

0°C gerührt. Danach wird die Mischung in 200ml Petroläther 30/50 gegossen, die mit 100ml Eiswasser unterschichtet sind. Die wässrige Phase wird zweimal mit wenig Petroläther extrahiert, die gesammelten organischen Phasen mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und einrotiert. Es bleibt eine klare Flüssigkeit zurück, die gaschromatographisch zu 95% rein ist und in dieser Form weiterverarbeitet werden kann.

Ausbeute: 5,0g (96% d.Th.)

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 1,7 3H d 1
1,82 3H m 9
2,00 3H m 8
2,70 2H m 3
4,06 1H m 2
5,60 1H t 4

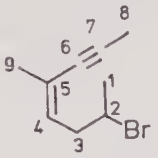


Abbildung des Spektrums siehe S.28.

2-Acetyl-5-methyloct-4-en-6-in

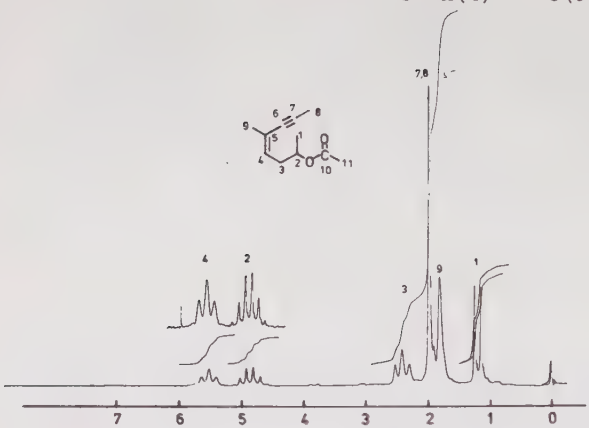
4,4g (21,8 mMol) 2-Brom-5-methyloct-4-en-6-in 74 werden mit 4,3g (44 mMol) Kaliumacetat in 16ml Eisessig 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird der größte Teil der Essigsäure am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird in Eiswasser aufgenommen, mit Äther versetzt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die Ätherphase wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet, einrotiert und destilliert. Es geht eine klare Flüssigkeit über.

$Kp._{10}$: 103°C Ausbeute 2,9g (74% d.Th.)

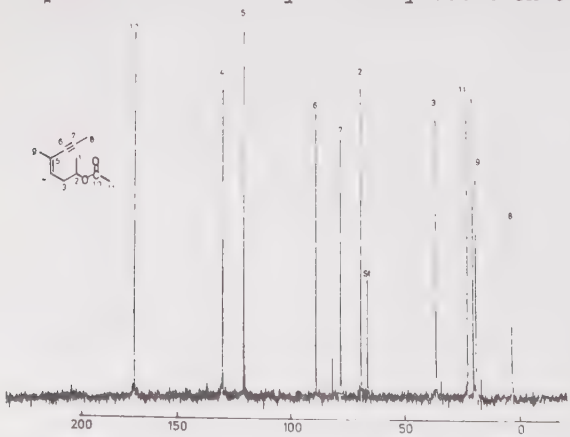
IR (Film) 1250 cm^{-1} vs ν_{COC}; 1640 cm^{-1} vw $\nu_{C=C}$;
1735 cm^{-1} vs ν_{CO} ; 2220 cm^{-1} vw $\nu_{C\equiv C}$.

^{1}H- NMR ($CDCl_3$)	δ				^{13}C- NMR	δ	
	1,18	3H	d	1		3,0	8
	1,80	3H	m	9		18,7	9
	1,98	6H	s	8,11		20,0	1
	2,40	2H	m	3		22,5	11
	4,87	1H	m	2		36,2	3
	5,55	1H	t	4		69,2	2
						78,3	7
						89,1	6
						120,8	5
						130,0	4
						168,7	10

^3J ^{1}H(4)- ^{13}C(9) 6,5 Hz



^{1}H- NMR- Spektrum von 2-Acetyl-5-methyloct-4-en-6-in



^{13}C- NMR- Spektrum von 2-Acetyl-5-methyloct-4-en-6-in

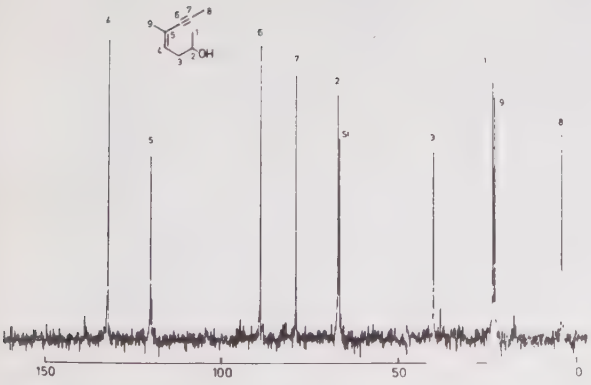
5-Methyloct-4-en-6-in-2-ol 94.

In einem 500ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 5,3g (139 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 300ml absolutem Äther vorgegeben. Dazu werden 40,2g (223 mMol) 2-Acetyl-5-methyloct-4-en-6-in in 100ml Äther so zugetropft, daß die Mischung leicht siedet. Danach wird drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung tropft man in die Reaktionslösung erst 5,3ml Wasser, dann 8ml 10%-ige Natronlauge und schließlich weitere 5,3ml Wasser. Es wird eine halbe Stunde gerührt, abfiltriert und einrotiert. Es bleibt eine klare Flüssigkeit zurück, die gaschromatographisch rein ist.

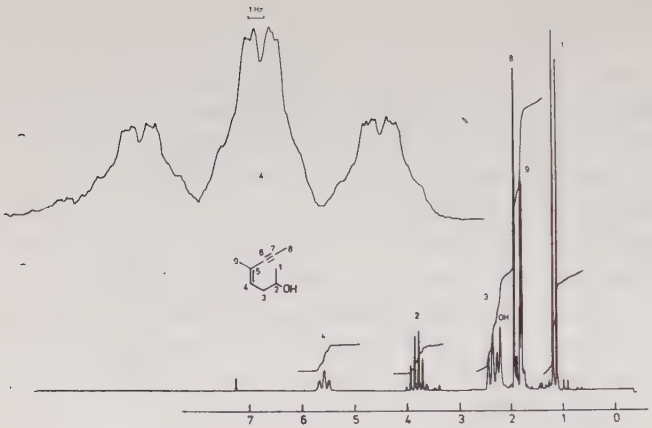
Ausbeute: 29,3g (95% d.Th.)

IR (Film) 1630 cm^{-1} vw $\nu_{C=C}$; 2220 cm^{-1} vw $\nu_{C\equiv C}$;
3380 cm^{-1} s ν_{OH}.

^{1}H- NMR ($CDCl_3$)	δ				^{13}C- NMR	δ	
	1,15	3H	d	1		3,3	8
	1,80	3H	m	9		22,3	9
	1,98	3H	s	8		22,8	1
	2,32	2H	m	3		39,7	3
	3,75	1H	m	2		66,8	2
	3,80	1H	br	OH		78,8	7
	5,60	1H	t	4		88,7	6
						119,8	5
						131,8	4



^{13}C- NMR- Spektrum von 94



^{1}H- NMR- Spektrum von 94.

5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83[54].

10ml absolutes Methylenchlorid und 1,36g (20 mMol) Dimethylsulfoxid werden in einen 50ml Dreihalskolben mit Trockenrohr, Rührer, Thermometer und Tropftrichter gegeben. Der Inhalt wird auf -50°C gekühlt und dann 3,15g (15 mMol) Trifluoressigsäureanhydrid in ca. 4ml absolutem Methylenchlorid tropfenweise innerhalb ca. 10 min zu der gerührten Lösung gegeben (exotherm). Während der Zugabe fällt ein weißer Feststoff aus. Nach 10 min bei -50°C werden 1,38g (10 mMol) 5-Methyloct-4-en-6-in-2-ol 94 in 5 - 10ml CH_2Cl_2 tropfenweise innerhalb 10 min zu der Lösung gegeben und 5 min bei -50°C weitergerührt. Jetzt wird die Kühlung entfernt und man läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Die Mischung wird hierbei homogen. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemperatur werden 4ml Triäthylamin zugetropft. Die Lösung wird anschließend mit Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Kochsalzlösung

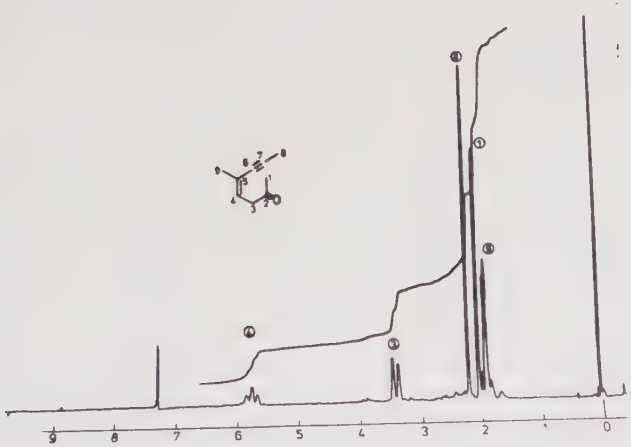
gewaschen. Trocknen, Einrotieren und Umkondensieren führt zu einem nahezu reinen Produkt, das leicht gelblich ist. Das Rohprodukt kann über eine Spaltrohrdestillationsapparatur destilliert werden.

$Kp._{0,01}$: 27°C Ausbeute: 1g (71% d.Th.) Rohprodukt

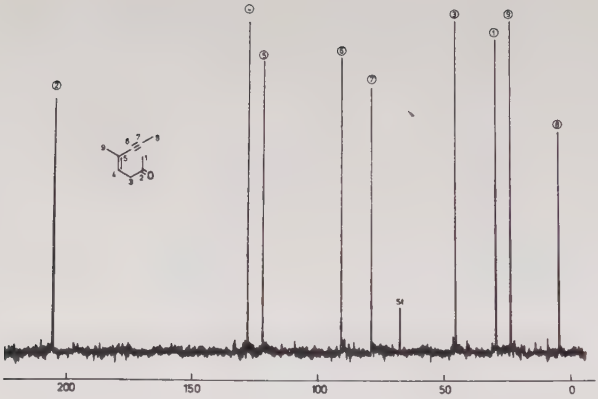
IR (Film) 1670 cm^{-1} w $\nu_{C=C}$; 1715 cm^{-1} s ν_{CO};
2220 cm^{-1} vw $\nu_{C\equiv C}$.

^{1}H- NMR ($CDCl_3$)	δ				^{13}C- NMR	δ	
	1,93	3H	m	9		3,0	8
	2,03	3H	s	1		22,4	9
	2,15	3H	s	8		28,3	1
	3,34	2H	d	3		44,5	3
	5,72	1H	t	4		78,0	7
						89,9	6
						121,1	5
						127,2	4
						204,5	2

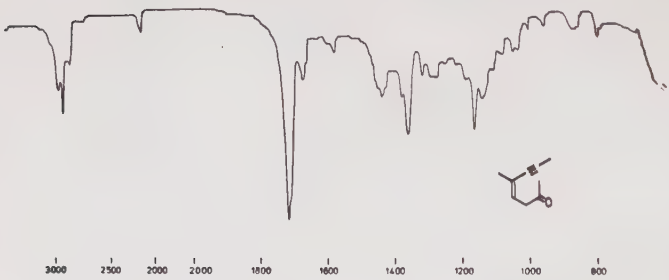
^3J ^{1}H(4)- ^{13}C(9) 6,87 Hz



^{1}H- NMR- Spektrum von 83.



^{13}C- NMR- Spektrum von 83.



IR- Spektrum von 83.

5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltrifluormethansulfonat 48.

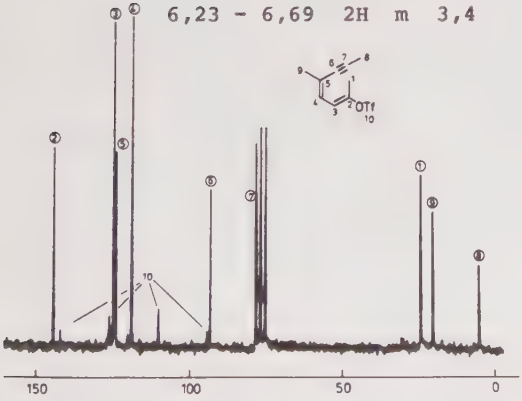
In einem 250ml Dreihalskolben, der gründlich mit Stickstoff gespült wurde, werden in 50ml absolutem Methylenchlorid 1g (7,3 mMol) 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83 und 0,7g (11,8 mMol) Triäthylamin vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Hierbei ist peinlichst auf Wasserausschluß zu achten. Danach werden 3,3g (11,7 mMol) frisch destilliertes Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 20ml absolutem Methylenchlorid unter Rühren langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man das Kühl-

bad langsam Raumtemperatur annehmen (CO_2/Methanol). (ca. 12 Stunden) Danach wird im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockene abgezogen und der verbleibende Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule mit Toluol als Fließmittel filtriert. Die erste hellbraune Fraktion wird aufgefangen. In dieser Lösung läßt sich das Triflat bei Kühlung aufbewahren. Zur Reinigung des Filtrates wird nach Einengen des Lösungsmittels über eine 60 cm Kieselgelsäule 230-400 mesh ASTM unter 6 bar Druck mit Petroläther 30/50 chromatographiert. Die gewünschte Fraktion läßt sich durch UV-Detektion (254 nm) ermitteln. Nach Einrotieren bleibt eine klare Flüssigkeit zurück, die gaschromatographisch rein ist.

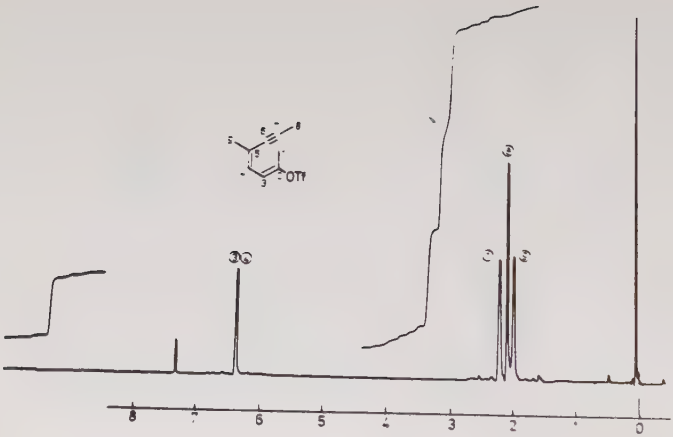
IR (Film) 1150, 1210, 1245 cm^{-1} s ν_{SO_2}, bzw. SO_2-O·
1415 cm^{-1} s ν_{CF_3}; 2210 cm^{-1} w $\nu_{C\equiv C}$;

^{1}H- NMR ($CDCl_3$)	δ	1,93	3H	s	9	
		2,03	3H	s	8	
		2,15	3H	s	1	
		6,31	2H	s	3,4	
(C_6D_6)	δ	1,58	3H	s	1	
		1,31	3H	s	9	
		1,71	3H	s	8	
		6,23 - 6,69	2H	m	3,4	

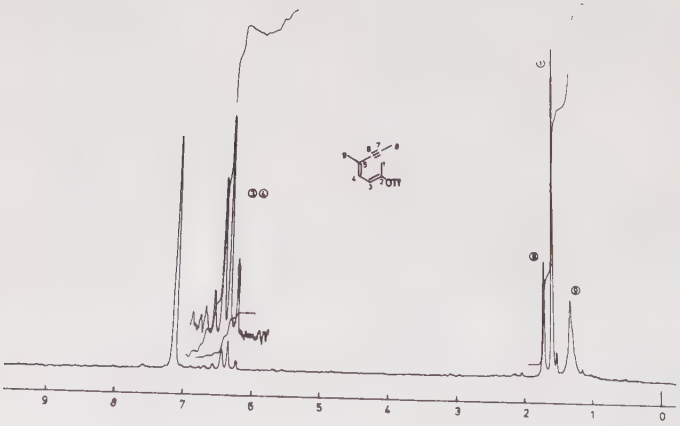
^{13}C- NMR	δ 4,4	8
	19,8	9
	23,8	1
	78,6	7
	93,6	6
	94,6	
	110,5 126,4	10
	142,3	
	119,3	4
	124,3	5
	125,1	3
	144,5	2



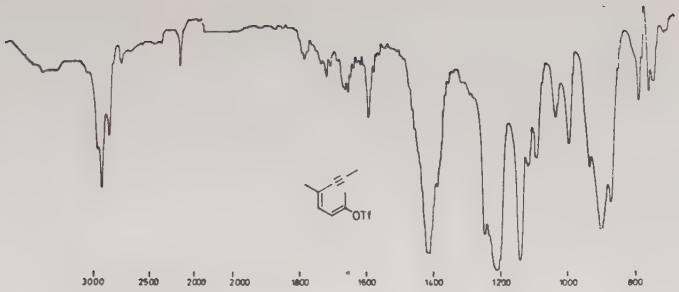
^{13}C- NMR- Spektrum von 48



^{1}H- NMR- Spektrum von 48, aufgenommen in $CDCl_3$.



^{1}H- NMR- Spektrum von 48, aufgenommen in C_6D_6.



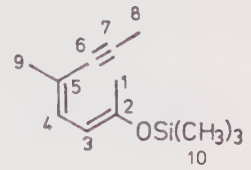
IR- Spektrum von 48.

5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-trimethylsilyläther 105.

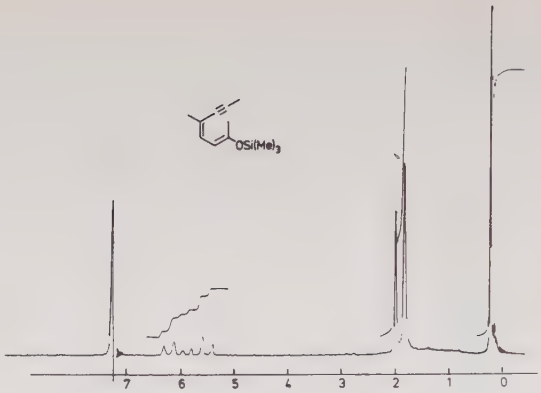
0,96g (12 mMol) 50%- iger Suspension von Kaliumhydrid in Öl werden zweimal mit trockenem THF gewaschen und mit 50ml trockenem THF versetzt. Hierzu wird 1g (7,3 mMol) 5-Methyl-oct-4-en-6-in-2-on 83 in THF gelöst getropft und unter Eiskühlung 5 min gerührt. Danach werden 1,5g (10 mMol) Triäthylamin zugetropft und anschließend 1,6g (15 mMol) Trimethylchlorsilan. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen, filtriert und der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleibt ein leicht braunes Rohprodukt zurück. Chromatographie über Kieselgel mit Toluol als Fließmittel liefert das reine Produkt.

IR (Film) 1145, 1310 cm^{-1} s ν_{COSi}; 1650 cm^{-1} s $\nu_{C=C}$; 2210 cm^{-1} w $\nu_{C\equiv C}$.

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 0,15 9H s 10
1,75 6H s 1,9
1,92 3H s 8
5,30 - 6,30 2H m 3,4



10



^{1}H- NMR- Spektrum von 105.

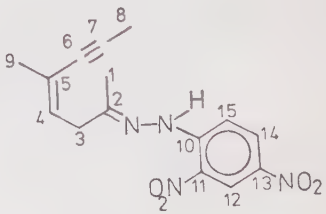
5-Methyloct-4-en-6-in-2-(2,4-dinitro)phenylhydrazon 103.

Man stellt zunächst eine Lösung von 8,0g (41 mMol) 2,4-Dinitro-Phenylhydrazin in 30ml conc. H_2SO_4, 50ml Wasser und 150ml 95%- igem Äthanol her. Zu dieser Lösung gibt man 4,8g (35 mMol) 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83 in 30ml Methanol gelöst. Nach 10 min wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert.

Smp.: 121°C Analyse: C_{15},H_{15},N_4,O_4 (316)

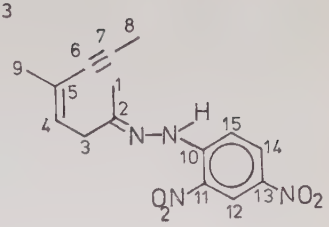
Ber.: 56,96 C; 5,06 H; 17,72 N
Gef.: 56,63 C; 5,11 H; 17,61 N

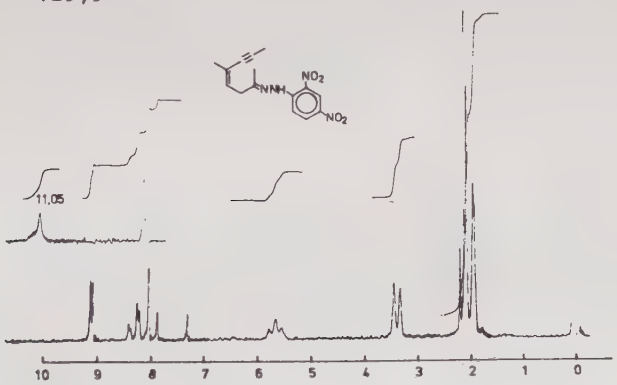
^{1}H- NMR ($CDCl_3$) δ	1,91	3H	m	8
	2,04	3H	s	9
	2,09	3H	s	1
	3,35	2H	d	3
	5,63	1H	t	4
	7,28 - 9,08	3H	m	12,14,15
	11,05	1H	br	NH



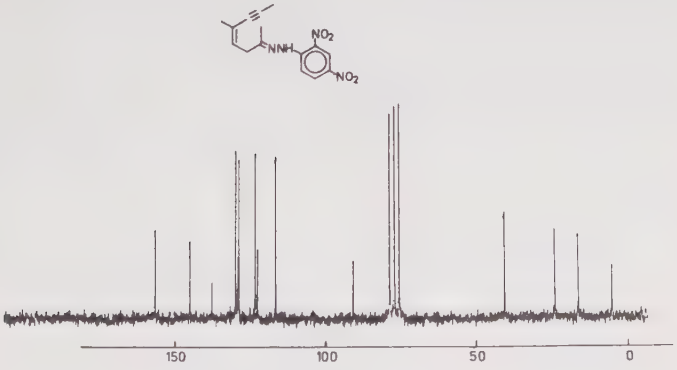
^{13}C- NMR δ

4,3	8		129,1	11,13
15,5	1		137,2	
23,5	9		122,5	5
40,2	3		128,9	4
78,5	7		145,1	10
90,7	6		156,8	2
116,5				
123,5	12,14,15			
129,9				





^{1}H- NMR- Spektrum von 103.



^{13}C- NMR- Spektrum von 103.

5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83 aus Hydrazonspaltung.

0,5g (1,6 mMol) 5-Methyloct-4-en-6-in-2(2,4-dinitro)phenylhydrazon 103 werden in 60ml 1,2Dimethoxyäthan gelöst und dazu 15ml (24 mMol) einer 20%- igen wässrigen Titan(III)-chloridlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden unter Stickstoff gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen werden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Es bleibt eine klare Flüssigkeit zurück, deren spektroskopischen Daten mit denen des anderweitig dargestellten Ketons identisch sind.

Pent-2-en-4-in-1-ol 64a,b[44].

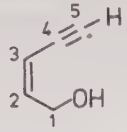
24,3g (1,056 Mol) Natriummetall werden in 1,5l Ammoniak bei -60°C gelöst und anschließend bis zum Farbumschlag Acetylen eingeleitet. Danach werden in 15 min 49g (0,456 Mol) Epichlorhydrin zugetropft und 16 Stunden gerührt. In die Lösung werden 58g (0,913 Mol) Ammoniumchlorid gegeben und der Ammoniak abgedampft. Es wird Äther zugegeben und vom Feststoff abgetrennt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen werden mit verdünnter Schwefelsäure und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und über eine Spaltrohrdestillationsapparatur destilliert.

$Kp._{11}$: cis 63°C Ausbeute: cis/trans Gemisch 12,9g (34% d.Th.)
trans 67°C

IR (Film) 1645 cm^{-1} w $\nu_{C=C}$; 2020 cm^{-1} w $\nu_{C\equiv C}$; 3350 cm^{-1} s ν_{OH}.

^{1}H- NMR (CCl_4) δ	cis				trans			
	3,20	1H	d	5	2,86	1H	d	5
	4,32	2H	d	1	4,15	2H	d	1
	5,53	1H	d	3	5,70	1H	d	3
	6,16	1H	m	2	6,37	1H	m	2

^3J ^{1}H(2)- ^{1}H(3) 11 Hz ^3J ^{1}H(2)- ^{1}H(3) 16 Hz

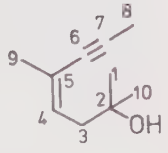


2,5-Dimethyloct-4-en-6-in-2-ol 87.

Aus 3g Magnesiumspänen (130 mMol) und 23g (162 mMol) Methyljodid wird in der üblichen Weise in 100ml absolutem Äther die Gringardverbindung hergestellt. Anschließend werden bei 0°C 9,5g (52 mMol) Cadmiumchlorid zugegeben und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Jetzt wird der Äther nahezu abgezogen und trockenes Benzol zugegeben. 4g (25,6 mMol) 4-Methylhept-3-en-5-incarbonsäurechlorid 82 werden in 20ml absolutem Benzol gelöst und zu der gerührten Suspension zugetropft. Anschließend wird eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und mit Äther extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet, einrotiert und destilliert.

Kp.$_{10}$: 83°C

^{1}H- NMR (CCl_4) δ	1,16	6H	s	1,10
	1,82	3H	m	9
	1,98	3H	s	8
	2,33	2H	d	3
	5,60	1H	t	4

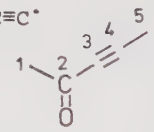


Pent-3-in-2-on 86
3-Methylhex-2-en-4-in-1-al 85

29g (238 mMol) 4-Methylhept-3-en-5-in-1-ol 80 werden in 500ml frisch über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton gelöst und zu dieser Lösung in der Siedehitze eine Mischung von 116g (862 mMol) Chromtrioxid in 49,9ml conc. H_2SO_4 und 230ml Wasser zugetropft und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Nach dem Abkühlen wird vom Feststoff abgetrennt, dieser wird noch zweimal mit Aceton extrahiert, einrotiert und mit Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Äther extrahiert, die gesammelten Ätherphasen über $MgSO_4$ getrokknet, einrotiert und destilliert. Es gehen zwei Produkte über.

Pent-3-in-2-on 86
$Kp._{20}$: 23°C

IR (Film) 1690 cm^{-1} vs ν_{CO}; 2230 cm^{-1} s $\nu_{C\equiv C}$.

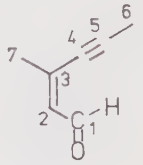


^{1}H- NMR (CCl_4) δ 2,05 3H s 5
2,25 3H s 1

3-Methylhex-2-en-4-in-1-al 85
$Kp._{20}$: 70°C

IR (Film) 1610 cm^{-1} s $\nu_{C=C}$; 1685 cm^{-1} vs ν_{CO}; 2250 cm^{-1} s $\nu_{C\equiv C}$.

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 2,08 3H m 7
2,10 3H s 6
6,01 1H d 2
9,91 1H d 1



5-Methyl-2,4-octadien-6-in 106.

In 100ml absolutem Äthanol werden 0,7g (30 mMol) Natriummetall gelöst und 4g (20 mMol) 2-Brom-5-methyloct-4-en-6-in 74 in wenig Äthanol gelöst zugetropft. Es wird anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend vom ausgefallenen Natriumbromid abfiltriert und das Äthanol abgezogen. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, eingeengt und das Produkt über eine Drehbandkolonne destilliert. Das übergehende Destillat ist gaschromatographisch einheitlich.

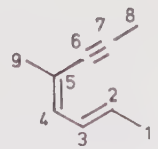
$Kp._{10}$: 55°C Ausbeute 1,9g (80% d.Th.)

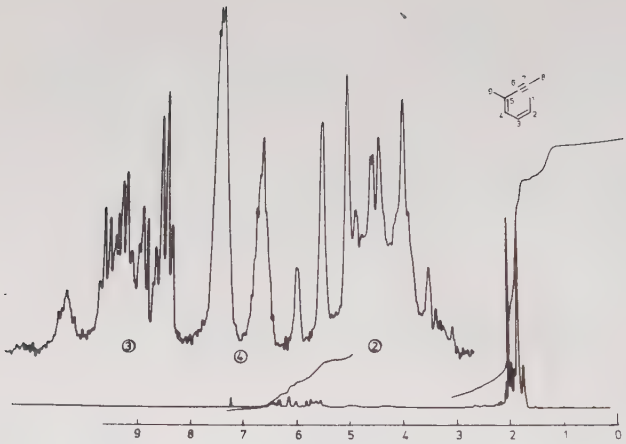
^1H- NMR ($CDCl_3$) δ	1,68	3H	d	1
	1,75	3H	s	9
	1,93	3H	s	8
	5,25 - 6,70	3H	m	2,3,4

^{13}C- NMR δ	4,92 8
	18,06 1
	23,24 9
	79,22 7
	90,48 6
	117,11 5
	129,23 129,85 2,3,4 143,80

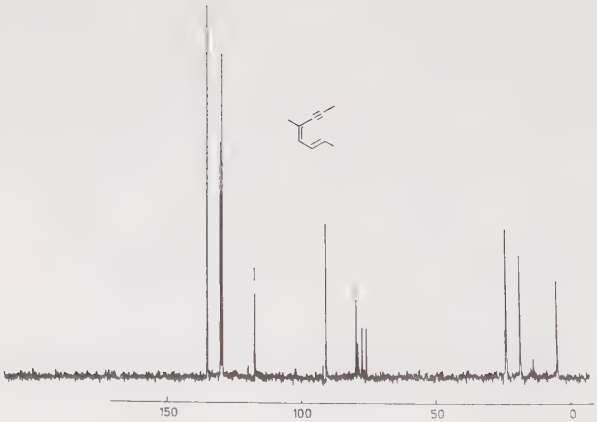
^3J $^1H(1)$- $^1H(2)$	6,26 Hz
^4J $^1H(1)$- $^1H(3)$	1,45 Hz
^3J $^1H(2)$- $^1H(3)$	14,50 Hz
^3J $^1H(3)$- $^1H(4)$	10,50 Hz
^4J $^1H(4)$- $^1H(9)$	1,45 Hz
^5J $^1H(3)$- $^1H(9)$	1,16 Hz

^3J $^1H(2)$- $^{13}C(1)$	4 Hz
^3J $^1H(3)$- $^{13}C(1)$	6,5 Hz
^3J $^1H(4)$- $^{13}C(9)$	6,5 Hz





^{1}H- NMR- Spektrum von 106



^{13}C- NMR- Spektrum von 106

Synthesen der Vergleichspräparate.
Darstellung der Phenyläther.

2,3,6-Trimethylphenyltrifluoräthyläther 111.
2,3,6-Trimethylphenyläthyläther 114.

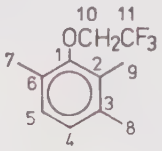
1,36g (10 mMol) 2,3,6-Trimethylphenol werden in 20ml trockenem Äther gelöst und 0,23g (10 mMol) Natriummetall zugegeben. Wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört, wird von dem ungelösten Natrium abgetrennt, der Äther im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 20ml absolutem Dimethylsulfoxid gelöst. Danach werden 2,18g (10,4 mMol) 1,1,1-Trifluorjodäthan (0,47g Äthyljodid) in wenig Dimethylsulfoxid gelöst zugetropft und anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung gießt man die Mischung in viel Wasser, setzt so lange Kochsalz zu, bis sich die Phasen gut trennen und extrahiert mit Äther. Die gesammelten Ätherphasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und das Rohprodukt über eine 60cm Kieselgelsäule 230-400 mesh ASTM mit Petroläther 30/50 als Fließmittel bei 6 bar Druck chromatographiert. Die Fraktion, die den Äther enthält, ist durch UV- Detektion (254 nm) erkennbar.

2,3,6-Trimethylphenyltrifluoräthyläther 111

IR (Film) 1280 cm^{-1} s ν_{COC}; 1165 cm^{-1} s ν_{CF}.

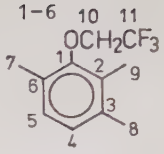
^1H- NMR ($CDCl_3$) δ

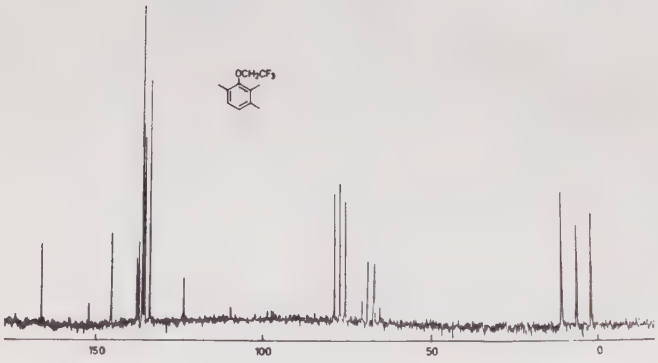
2,19	3H	s	8
2,23	3H	s	9
2,25	3H	s	7
4,10	2H	q	10
6,88	2H	s	4,5



^{13}C- NMR δ 12,0 8
15,8 7
19,7 9
66,5
68,2
69,7 10 $^{3}J_{FH}$ 34,3 Hz
71,0
141,6
129,3
117,1 11 J_{CF} 278 Hz
104,8
126,3
127,6
128,2
129,1
136,2
154,2

Arom. 1-6

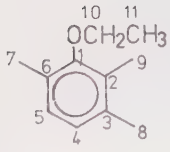




^{13}C- NMR- Spektrum von 111.

2,3,6-Trimethylphenyläthyläther 114.

^{1}H- NMR (CCl_4) δ 1,38 3H t 11
2,13 3H s 8
2,20 6H s 9,7
3,71 2H q 10
6,69 2H s 4,5



^{13}C- NMR δ 12,4 8
16,2 7
19,9 9
15,6 11
67,9 10
125,0
127,7
128,1
129,5
135,6
155,9

Arom. 1-6

Darstellung der Benzyläther 110a,b,c,d und 115a,b,c,d.

2,5-Dimethylbenzylalkohol 118b
3,4-Dimethylbenzylalkohol 118a
2,3-Dimethylbenzylalkohol 118c
2,4-Dimethylbenzylalkohol 118d

1,3g (34 mMol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 150ml absolutem Äther vorgelegt und dazu eine Lösung von 5g (33 mMol) Dimethylbenzoesäure in 50ml trockenem Äther langsam zugetropft. Nach drei Stunden Kochen unter Rückfluß läßt man abkühlen und gibt zunächst vorsichtig 1,3ml Wasser zu, dann 1,8ml 10%- ige Natronlauge und abermals 1,3ml Wasser. Nach einer halben Stunde Rühren wird von dem ausgefallenen Aluminiumhydroxid abfiltriert und einrotiert. Man erhält ein gaschromatographisch reines Produkt.

2,3-Dimethylbenzylchlorid 119c
2,4-Dimethylbenzylchlorid 119d
2,5-Dimethylbenzylchlorid 119b
3,4-Dimethylbenzylchlorid 119a

1g (7,35 mMol) Benzylalkohol 118 werden in 50ml absolutem Äther gelöst und 0,6g Pyridin zugegeben. Danach werden bei $0^{\circ}C$ 0,9g (8 mMol) Thionylchlorid in 20ml Äther zugetropft und 12 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen. Danach wird vom Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert, mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen, anschließend mit Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Kochsalzlösung. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels erhält man das reine Produkt.

2,3-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110c
2,4-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110d
2,5-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110b
3,4-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110a

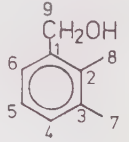
0,2g (8,6 mMol) Natriummetall werden in 20ml absolutem Trifluoräthanol gelöst (heftige Reaktion!) und 1g (6,4 mMol) Dimethylbenzylchlorid 119 zugegeben. Es wird eine Stunde bei 80°C gerührt. Danach wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte werden nochmal mit viel Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und einrotiert. Das zurückbleibende Produkt ist gaschromatographisch rein.

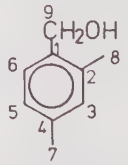
2,3-Dimethylbenzyläthyläther 115c
2,4-Dimethylbenzyläthyläther 115d
2,5-Dimethylbenzyläthyläther 115b

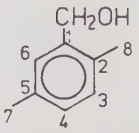
0,2g(8,6 mMol) Natriummetall werden in 50ml absolutem Äthanol gelöst und 1g (6,4 mMol) Dimethylbenzylchlorid 119 zugegeben. Es wird zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden getrocknet und einrotiert. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Chromatographie über eine 60 cm Kieselgelsäule 230-400 mesh ASTM bei 6 bar Lösungsmitteldruck mit CCl_4 gereinigt. Die Fraktion, die den Äther enthält, wird durch UV- Detektion (254 nm) ermittelt.

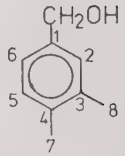
^{1}H- NMR (CCl_4) der Dimethylbenzylalkohole 118.

	2,3-				2,4-				2,5				3,4-			
δ	2,13	3H	s	7	2,19	3H	s	7	2,16	3H	s	7	2,28	7H	s	7,8,OH
	2,23	3H	s	8	2,27	3H	s	8	2,23	3H	s	8				
	2,85	1H	br	OH	3,35	1H	br	OH	3,90	1H	br	OH				
	4,39	2H	s	9	4,33	2H	s	9	4,30	2H	s	9	4,40	2H	s	9
	6,96	3H	s	3,4,6	6,78 6,87 7,01 7,15	3H	m	3,5,6	6,89 7,00	3H	m	3,4,6	6,99	3H	s	2,5,6



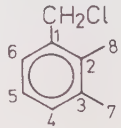


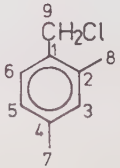


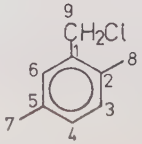


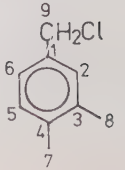
^{1}H- NMR (CCl_4) der Dimethylbenzylchloride 119

δ	2,28	6H	s	7,8	2,31	3H	s	7	2,30	3H	s	7	2,25	6H	s	7,8
					2,41	3H	s	8	2,35	3H	s	8				
	4,83	2H	d	9	4,60	2H	s	9	4,40	2H	s	9	4,77	2H	d	9
	7,01	3H	s	4,5,6	6,85- 7,40	3H	m	3,5,6	6,98 7,01	3H	m	3,4,6	6,99	3H	s	2,5,6







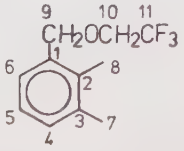


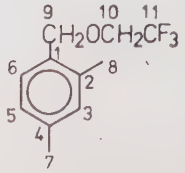
^{1}H- NMR ($CDCl_3$) der Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110.

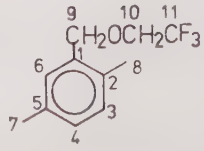
2,3-			2,4-			2,5-			3,4-		
2,25	3H s	2	2,30	6H s	7,8	2,29	6H	7,8	2,27	6H s	7,8
3,31	3H s	3									
3,75	2H q	10	3,77	2H q	10	3,70	2H q	10	3,79	2H q	10
4,65	2H s	9	4,62	2H s	9	4,54	2H s	9	4,61	2H s	9
7,07	3H s	4,5,6	7,00-7,09	3H m	3,5,6	7,01	3H s	3,4,6	7,11	3H s	2,5,6

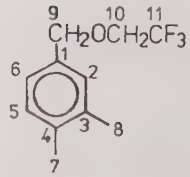
^{13}C- NMR von 110

14,6	18,5	18,2	19,3	7
20,2	20,9	20,8	19,5	8
64,7; 66,1; 67,6; 69,2.	64,3; 66,0; 67,6; 69,3.	64,6; 66,3; 68,0; 69,7.	64,2; 69,9; 67,6; 69,3.	10
73,2	72,5	72,8	73,9	9
105,1; 118,0; 130,4; 143,0.	104,1; 117,3; 131,2; 145,3.	103,4; 117,2; 131,1; 145,0.	103,3; 117,1; 131,0; 144,9.	11
125,4	126,5	129,2	125,5	
127,3	129,4	129,9	129,3	
130,3	131,4	130,4	129,7	
134,2	137,2	134,0	133,8	Arom. 1-6
135,9	138,4	134,1	136,7	
137,3		135,4	136,8	







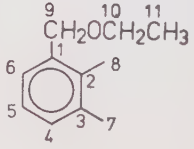


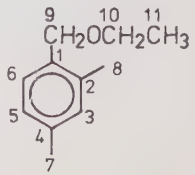
^{1}H- NMR ($CDCl_3$) der Dimethylbenzyläthyläther 115

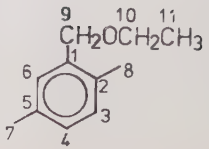
2,3-				2,4-				2,5-			
1,24	3H	t	11	1,24	3H	t	11	1,21	3H	t	11
2,29	3H	s	7	2,37	6H	s	7,8	2,28	6H	s	7,8
2,31	3H	s	8								
3,60	2H	q	10	3,60	2H	q	10	3,52	2H	q	10
4,50	2H	s	9	4,50	2H	s	9	4,43	2H	s	9
7,15	3H	s	4,5,6	6,9-7,40	3H	m	3,5,6	7,00	3H	m	3,4,6

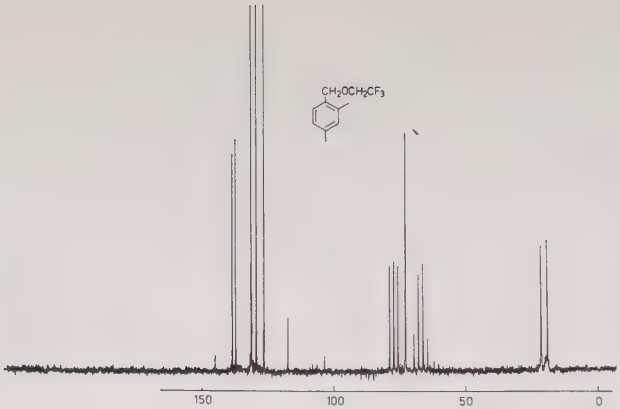
^{13}C- NMR von 115

14,5	18,5	18,2	7
20,1	20,8	20,9	8
15,1	15,1	15,3	11
65,6	65,7	65,8	10
71,9	70,8	71,1	9
121,1	126,2	128,3	
126,7	128,6	129,3	Arom. 1-6
129,4	130,9	130,1	
134,5	133,4	133,4	
136,0	136,5	135,2	
136,8	137,2	136,2	









^{13}C- NMR- Spektrum von 110d (Solvolyseprodukt). Die Spektren der isomeren Verbindungen 110a,b,c unterscheiden sich nur geringfügig in den chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale.

^{1}H- NMR- Spektren von 110a,b,c und d siehe Seite 47.

8. Durchführung der Solvolysen.

8.1. Solvolysen in Trifluoräthanol.

Das in den Solvolysen eingesetzte Trifluoräthanol wird zunächst über Phosphorpentoxid an einer Drehbandkolonne destilliert und dann über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. Das als Pufferbase zugesetzte Natriumcarbonat wird zuvor geglüht und im Exicator über Phosphorpentoxid aufbewahrt.

2,4g (10,1 mMol) 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltriflat 48 werden in 100ml absolutem Trifluoräthanol gelöst und bis zur Sättigung geglühtes Natriumcarbonat zugegeben. Die Mischung wird mit Stickstoff gesättigt und unter Stickstoffatmosphäre in einer Glasampulle abgeschmolzen. Anschließend wird 10 Tage bei 110°C solvolysiert, wobei

magnetisch gerührt wird.
Zur Analyse wird zunächst das Trifluoräthanol abrotiert und der Rückstand über eine 60 cm Kieselgelsäule 230-400 mesh ASTM mit Petroläther 30/50 bei 6 bar Druck chromatographiert. In den durch UV- Detektion (254 nm) trennbaren Fraktionen kann man die Produkte in der folgenden Reihenfolge auffangen:

Fraktion	Produkt
1	2,3,6-Trimethylphenyltrifluoräthyläther 111
2	5-Methyl-2,4-octadien-6-in-2-yl-trifluoräthyläther 109
3	5-Methyloct-4-en-2,6-diin 108
4	2,4-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110

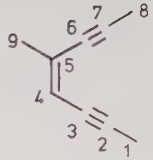
Nach Einrotieren der einzelnen Fraktionen werden die Fraktionen 1,3 und 4 nochmals durch präparative Gaschromatographie über eine $\frac{1}{4}$ " Stahlsäule belegt mit 10% XE 60 auf Chromosorb bei 160°C gereinigt. Die hierbei aufgefangenen Produkte wurden spektroskopisch identifiziert, nachdem durch kapillargaschromatographische Untersuchungen sichergestellt war, daß sie einheitliche Substanzen darstellten.
Sämtliche kapillargaschromatographischen Untersuchungen und Vergleiche wurden mit einer 25m Glaskapillarsäule belegt mit 10% UCC W 982, sowie mit einer 27m Glaskapillarsäule belegt mit 10% Carbowax 20m durchgeführt. Die prozentuale Zusammensetzung der Gemische wurde mit dem Integrator 3385 A von Hewlett Packard ermittelt.

^{1}H- NMR ($CDCl_3$)

2,3,6-Trimethylphenyltrifluoräthyläther 111	identisch mit dem synthetisierten Produkt.
2,4-Dimethylbenzyltrifluoräthyläther 110	

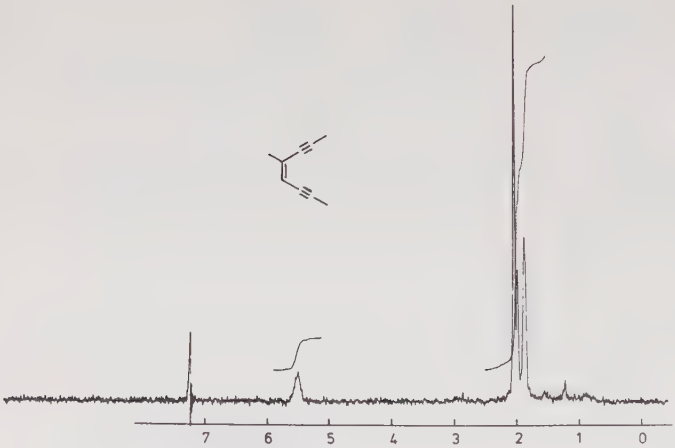
5-Methyloct-4-en-2,6-diin 108.

IR (Film) 1650 cm^{-1} vw $\nu_{C=C}$; 2200 cm^{-1} m $\nu_{C\equiv C}$.



^{1}H- NMR ($CDCl_3$) δ

1,18	3H	sbr	9
1,94	3H	d	1
1,98	3H	s	8
5,48	1H	sbr	4

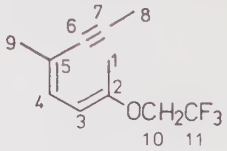


^{1}H- NMR- Spektrum von 108.

5-Methyl-2,4-octadien-6-in-2-yltrifluoräthyläther 109.

^{1}H- NMR ($CDCl_3$) δ

1,79	3H	sbr	9
1,85	3H	s	1
1,95	3H	s	8
4,03	2H	q	10
5,30-6,30	2H	m	3,4



8.2. Solvolysen in Aceton / Wasser Gemischen.

Circa 200mg 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltriflat 48 werden in 10ml Aceton gelöst und soviel Wasser zugegeben, daß gerade leichte Trübung auftritt. Das Aceton wird zuvor über eine Drehbandkolonne destilliert. Anschließend wird mit fein gemahlenem geglühtem Natriumcarbonat bis zur Sättigung (Pyridin 40 ul) versetzt und nach Sättigen mit Stickstoff unter Stickstoffatmosphäre in einer Glasampulle abgeschmolzen. Es wird 10 Tage bei 110°C solvolysiert. Zur Analyse wird das Rohprodukt kapillargaschromatographisch untersucht und mit den synthetisierten Präparaten verglichen.

8.3. Solvolysen in absolutem Äthanol.

Circa 200mg 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltriflat 48 werden in 10ml absolutem Äthanol gelöst und fein gemahlenes Natriumcarbonat im Überschuß zugegeben. Danach wird mit Stickstoff gesättigt und unter Stickstoffatmosphäre in einer Glasampulle abgeschmolzen und 10 Tage bei 110°C solvolysiert. Während der Solvolyse wird magnetisch gerührt. Zur Analyse wird das Rohprodukt kapillargaschromatographisch untersucht und mit den synthetisierten Präparaten verglichen.

9. Zusammenfassung.

Vinylkationen können mit Beteiligung einer Dreifachbindung unter Cyclisierung reagieren. Aufgrund dieser Tatsache wurde untersucht, ob die Solvolyse von 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltriflat 48 in einer analogen Reaktionsweise über eine Phenylkationenzwischenstufe zu aromatischen Produkten führt.

Damit 48 im oben angeführten Sinn reagieren kann war es notwendig, die Synthese stereochemisch so auszulegen, daß die Substituenten an der Doppelbindung in 4- Stellung cis zueinander stehen.

Versuche, die zum Ziel hatten, über Keton- Alkinon- Fragmentierung von 5,6-Epoxicyclohex-2-entosylhydrazon 55 in einem einstufigen Schritt zum Oct-4-en-6-in-2-on 56, einer analogen Vorstufe von 48 zu kommen, waren nicht erfolgreich.

Die Kupplung von Natriumacetylid mit Epichlorhydrin führt zu einem cis/trans Isomerengemisch im Verhältnis 1 : 3, dessen Trennung sehr aufwendig ist. Dieser Weg schied somit für eine weiterführende Synthese aus.

Das 5-Methyloct-4-en-6-in-2-on 83 war über säurekatalysierte Ringöffnung von 2-Cyclopropylalkin-2-olen zugänglich, wobei die Methylgruppe in 5-Stellung für die stereochemische Lenkung der Reaktion verantwortlich war. Es wurden zwei Reaktionswege beschritten.

Einmal wurde im Anschluß an die Ringöffnung nach weiteren Reaktionsschritten das 4-Methylhept-3-en-5-in-1-ol 80 erhalten, das durch Oxidation in die Carbonsäure 81 überführt und über das Säurechlorid 82 mit Dimethylcadmium zum Keton 83 umgesetzt wurde.

Der zweite Reaktionsweg führt nach der Ringöffnung zum 5-Methyloct-4-en-6-in-2-ol 94, das mit Dimethylsulfoxid direkt zum Keton 83 oxidiert werden kann.

Die Umsetzung des Ketons 83 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid führt zum gewünschten Triflat 48.

Die Solvolyse von 48 in Lösungsmitteln unterschiedlicher Nucleophilie und Ionisierungsstärke, wie 1,1,1-Trifluoräthanol

Aceton/Wasser Gemischen und absolutem Äthanol ergab, daß unter anderem in allen Fällen Cyclisierung eintritt, die nach Weiterreaktion mit dem Lösungsmittel zu den entsprechenden Trimethylphenyläthern 111 und 114, bzw. dem Trimethylphenol 112 führt. Neben Eliminierungs- und Substitutionsprodukten wurden auch aromatische Benzyläther 110 und 115, bzw. ein Benzylalkohol 113 gefunden, für deren Auftreten ein mechanistischer Vorschlag gemacht wird. Dieser führt nach vorangegangener 1,2-Hydridwanderung und Beteiligung des neuen kationischen Zentrums mit der Dreifachbindung über ein Cycloheptatrienylsystem 123 unter Aromatisierung zu den gefundenen benzylischen Produkten.

Die gefundene Produktverteilung in Abhängigkeit von der Ionisierungsstärke und der Nucleophilie des Lösungsmittels bei der Solvolyse von 5-Methylocta-2,4-dien-6-in-2-yltriflat 48 spricht eindeutig für einen ionischen Mechanismus, so daß das intermediäre Auftreten eines Phenylkations als reaktive Zwischenstufe bei der Solvolysereaktion angenommen werden kann.

Literatur

1) Grob und Cseh,Helv. Chim. Acta 47, 194 (1964).
2) R. C. Fahey, D. J. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5555 (1966).
3) P. E. Peterson, J. E. Duddley, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2865 (1963).
4) Z. Rappoport und M. Atidin, Tetrahedron Lett. 1970, 4085.
5) D. R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967).
M. V. Mavrov und V. K. Kucherov, Russ. Chem. Rev. 36, 233 (1967).
M. J. Caserio in B. S. Thygaraian, Selective Org. Transformations, Wiley N.Y. 1970, Bd. 1, S. 239.
6) M. Hanack, J. Häffner und J. Herterich, Tetrahedron Lett. 1965, 875.
7) A. Streitwieser, Chem. Rev. 56, 694 (1956).
8) a) P. E. Peterson und R. J. Kamat, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3152 (1966).
b) P. E. Peterson und R. J. Kamat, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4521 (1969).
c) P. E. Peterson und D. W. Vidrine J. Org. Chem. 44 (5), 891 (1979).
9) W. D. Closson und S. A. Roman Tetrahedron Lett. 1966, 6015.
10) A. Heumann, Dissertation Tübingen, 1969.
11) K. A. Fuchs, Dissertation Saarbrücken, 1978.
12) M. J. Chandy und M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1975, 4515.
13) M.L. Crossley, R. H. Kienle und C. H. Benbrook, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1400 (1940).
14) W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1942, 266.
15) R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5350 (1969).
16) J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Heron, K. Draxl und F. H. Field, Ionisation Potentials, Appearence Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, NSRDS - NBS 26, 1969.

17) J. L. Beauchamp, Adv. Mass Spectrom. 6, 717 (1974).
18) E. S. Lewis und W. H. Hinds, J. Amer. Chem. Soc. 74, 304 (1952).
19) E. S. Lewis und J. M. Insole, J. Amer. Chem. Soc. 86, 34 (1964).
20) E. S. Lewis, L. D. Hartung und B. M. Mc. Kay, J. Amer. Chem. Soc. 91, 419 (1968).
21) a) P. Burri und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 56, 2204 (1973).
b) G. H. Wahl Jr. und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 57, 2099 (1974).
22) C. G. Swain, J. F. Sheats und K. G. Harbison, J. Amer. Chem. Soc. 97, 783, 796 (1975).
23) C. G. Swain, J. F. Sheats, K. G. Harbison und D. G. Gorenstein, J. Amer. Chem. Soc. 97, 791 (1975).
24) C. G. Swain und R. J. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. 97, 799 (1975).
25) R. G. Bergstrom, G. H. Wahl und H. Zollinger, Tetrahedron Lett. 1974, 2975.
26) R. G. Bergstrom, G. H. Wahl, R. G. M. Landells und H. Zollinger, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3301 (1976).
27) Y. Hashida, R. G. M. Landells, G. E. Lewis, J. Szele und H. Zollinger, J. Amer. Chem. Soc. 100, 2816 (1978).
28) R. G. Bergstrom, R. G. M. Landells, G. H. Wahl und H. Zollinger, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3301 (1976).
29) R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3350 (1961).
30) J. D. Dill, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople Tetrahedron Lett. 1975, 2857.
31) J. D. Dill, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople und E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5428 (1976).
32) J. D. Dill, J. S. Binkley, und J. A. Pople J. Amer. Chem. Soc. 98, 1 (1977).
33) G. A. Olah und J. Welch, J. Amer. Chem. Soc. 97, 208 (1975)
34) H. Zollinger, Angew. Chem. 90, 155 - 157 (1978).

35) L. R. Subramanian, M. Hanack, L. W. K. Chang, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, F. Effenberger, W. Kurtz, P. J. Stang und T. E. Duebner, J. Org. Chem. 41, 4099 (1976).
36) R. Gleiter, R. Hoffmann und W. D. Stohrer, Chem. Ber. 105, 8 (1972).
37) J. L. Deroque, F. Effenberger und W. Kurtz, unveröffentlichte Versuche.
38) a) M. Hanack und H. J. Schneider, Angew. Chem. 79, 709 (1967).
b) J. Haywood Farmer, Chem. Rev. 74, 315 (1974).
39) M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W. E. Heyd und R. Kopp, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6686 (1974).
40) G. Hammen, unveröffentlichte Versuche.
41) A. Eschenmoser, D. Felix und G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 50, 708 (1967).
42) U. Michel, unveröffentlichte Versuche.
43) H. Oediger, F. Möller und K. Eiter, Synthesis 1972, (11), 591.
44) L. J. Haynes, Sir Jan Heilbron, E. R. H. Jones und F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 1947, 1583.
45) M. Julia und C. Descoins, Bull. Soc. Chim. France 1962, 1933.
46) C. Descoins und D. Samain, Bull. Soc. Chim. France 1964, 2533.
47) C. Descoins und D. Samain, Tetrahedron Lett. 1976, (10), 745.
48) U. Vogeli und W. Philipsborn, Org. Magn. Res. 1975, (7), 617 - 627.
49) C. v. Planta, V. Schwicter, L. Chopard-dit-Jean, R. Ruegg M. Kofler und O. Isler, Helv. Chim. Acta 45, 548 (1962).
50) Siehe auch J. H. Noggle und R. E. Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect, Academic Press New York and London 1971.
51) K. Bowden, E. A. Brande, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon J. Amer. Chem. Soc. 68, 43 (1946).
52) J. Haßdenteufel, unveröffentlichte Versuche.
53) R. M. Adams und C. Van der Werf, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4368 (1950).
54) K. Omura, A. K. Sharma und D. Swern, J. Org. Chem. 41, (6), 957 (1976).
55) J. E. Mc. Murry und M. Silvestri, J. Org. Chem. 40, (10), 1502 (1975).

56) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1972, 263.

57) G. A. Olah und J. Welch, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3819 (1966) und frühere Arbeiten.

58) B. Föhlisch und W. Vodrazka, Tetrahedron Lett. 1971, (7), 1207.

59) R. L. Wasson und H. O. House, Org. Synth. Coll. Vol. 4, 552.

60) G. W. Cannon, Ray Ellis und J. R. Leal, Org. Synth. Coll. Vol. 4, 597.

61) L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Company 1971, 27.

LEBENSLAUF

Ulrich Michel, geboren 04.05.1947 in Lörrach. Sohn des Dipl.-Phys. Dr. Alfred Michel und seiner Ehefrau Dr. med. Regina geb. Peters.

1954 - 1958	Grundschule Weil/Rh. und Hechingen.
1958 - 1967	Gymnasium Hechingen und Erlangen.
1967	Abitur in Erlangen.
1967 - 1969	Wehrdienst bei der Bundeswehr.
1969 - 1977	Studium der Chemie in Tübingen mit Abschluß Diplom. Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. M. Hanack mit dem Thema: Versuche zur Darstellung von In-enonen.
1977 - 1979	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. M. Hanack am Institut für organische Chemie der Universität Tübingen.
29.10.1976	Eheschließung mit Charlotte Münch aus Erlangen.
24.05.1977	Geburt Sohn Moritz.
16.05.1979	Geburt Tochter Judith.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Braun, Gönnenwein, Häfelinger, Hanack, Kemmler-Sack, Kraus, Krüger, Lindner, Lorenz, Mauser, E. Müller, Oberhammer, Pauschmann, Rüdorff, Rundel, Seelig, Strähle, Stumpp und Zeil.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 43 21